

Г л а в а 1

НЕФТЕГАЗОВАЯ ГИДРОГЕОЛОГИЯ НА РУБЕЖЕ ВЕКОВ

Газ и нефть теснейшим образом связаны с подземной гидросферой, накопившей о них наиболее полную и разнообразную информацию, поэтому тот или иной комплекс гидрогеологических исследований уже давно является неотъемлемой частью любых технологических проектов освоения углеводородных ресурсов.

Современная нефтегазовая гидрогеология включает такие направления как гидрогеохимия, газогидрогеохимия, гидродинамика, геотермия, гидрогеоэкология.

Начав отсчет своей истории более ста лет назад (со времени заложения первой поисковой скважины), как самостоятельное научное направление нефтегазовая гидрогеология оформилась только в 30–40-х годах двадцатого века, когда в работах А.В. Сулина (гидрохимия), Г.М. Сухарева (геотермия), А.Н. Силина-Бекчурина (подземная гидродинамика), В.П. Савченко (водорастворенные газы) накопившиеся разрозненные факты воплотились в первые научные обобщения о связях подземных вод со скоплениями углеводородов.

В последние десятилетия усилиями большого коллектива ученых (А.А. Карцев, В.Н. Корценштейн, М.И. Суббота, Е.А. Барс, Л.М. Зорькин, Е.В. Стадник, А.С. Панченко, Л.Н. Капченко, А.М. Никаноров, Ю.П. Гаттенбергер, В.М. Матусевич, Л.А. Анисимов, С.Б. Вагин, А.С. Зингер, В.П. Ильченко, О.И. Серебряков, Б.П. Акулинчев, Н.М. Петухова, В.С. Гончаров, Э.С. Гончаров, О.М. Севастьянов, В.М. Кирьяшкин, Р.Г. Семашев, Т.В. Левшенко, В.Г. Козлов, А.П. Каменев, Г.П. Лысенин, С.Р. Крайнов, В.М. Швец, К.Е. Питьева, Г.П. Волобуев, Ю.В. Мухин, В.И. Титов, Б.П. Ставицкий, И.К. Зерчанинов, В.В. Нелюбин, В.А. Кудряков, И.М. Михайлов, Ю.В. Шилов, Л.А. Абукова, А.М. Чистовский, Н.К. Игнатович, А.С. Анциферов, А.В. Кудельский, Н.Н. Кругликов, В.А. Терещенко, Е.В. Пиннекер, В.П. Шугрин, В.С. Котов, В.В. Колодий) нефтегазовая гидрогеология сформировалась как многоцелевое научное направление, успешно решающее задачи поисков углеводородов, их разработки, охраны геологической и окружающей среды. Более детально эти задачи отражены на рис. 1.1.

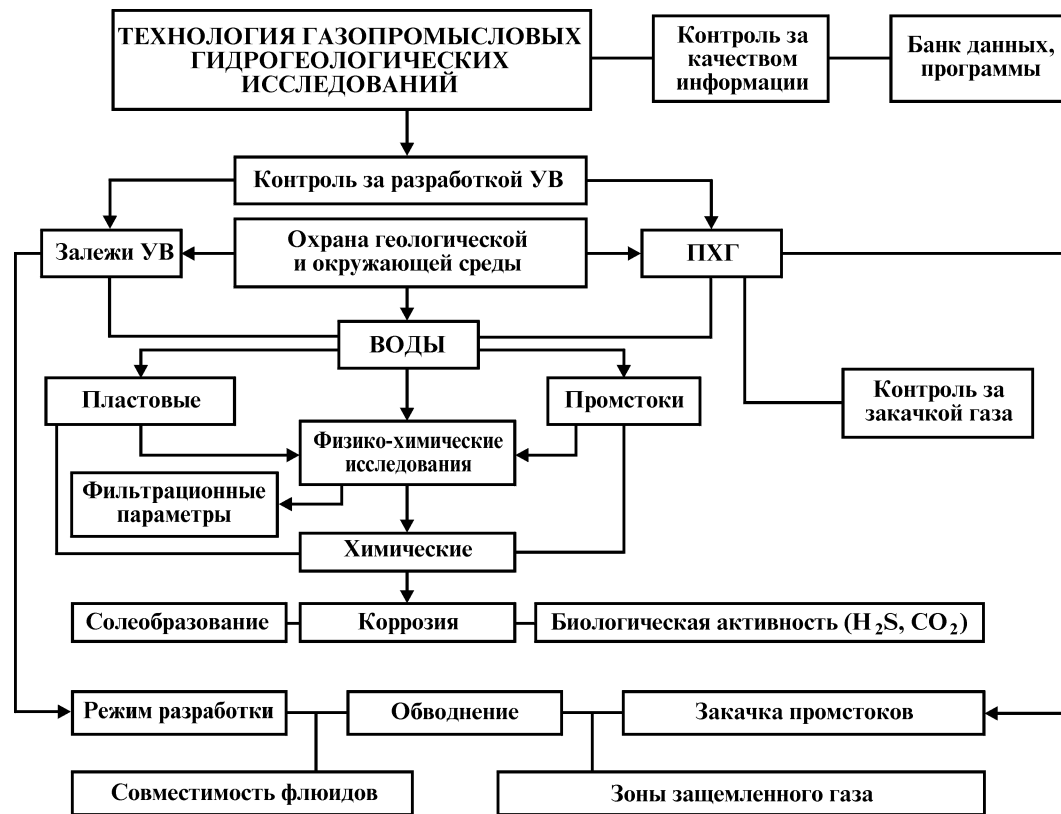


Рис. 1.1. Основные задачи нефтегазовой гидрогеологии

В рамках нефтегазовой гидрогеологии несколько обособлено существует и газовая гидрогеология (или школа газовой гидрогеологии), становление и развитие которой связано с именами В.Н. Корценштейна, В.П. Савченко и других исследователей. В частности, во ВНИИГАЗе в 1954 г. была создана лаборатория гидрогеологии, долгие годы возглавлявшаяся доктором геолого-минералогических наук, профессором В.Н. Корценштейном. Разработанная им в 1963 г. “Методика гидрогеологических исследований нефтегазоносных районов” позволила геологам разных ведомств проводить аналогичные комплексные исследования пластовых вод на единой методической основе. В результате был получен уникальный гидрогеологический материал, не имеющий аналогов в мировой практике. Он был растиражирован в отчетах, статьях, обзорах и монографиях, что дало доступ к нему широкой геологической общественности. В 1984 г. была создана “Карта растворенных газов подземных вод нефтегазоносных провинций СССР”, в которой обобщены и критически проанализированы материалы по водорастворенным газам всей территории б. Советского Союза. В 90-х годах вышли в свет монографии “Технология глубинных нефтегазопромысловых гидрогеологических исследований” и “Технология газопромысловых гидрогеологических исследований”, подготовленные авторским коллективом высококвалифицированных специалистов-гидрогеологов под руководством В.П. Ильченко.

Необходимость опубликования этих книг была обусловлена тем, что в последние годы поисковые и промысловые гидрогеологические исследования получили общее признание и дополнились новым содержанием в связи с поисками углеводородных скоплений в глубокозалегающих отложениях на структурах сложного строения, с выходом многих газовых месторождений на завершающую стадию разработки, вводом в эксплуатацию залежей со сложным составом природного газа, созданием подземных хранилищ газа и возникшими при этом экологическими проблемами. Естественно, в соответствии с современными требованиями (высокие пластовые давления, большие температуры, агрессивные среды, техногенный фактор и т.д.) авторам потребовалось разработать новые и усовершенствовать известные гидрогеологические методики и технологические приемы и положения.

Известно, что теоретической основой нефтегазовой гидрогеологии является учение о гидрогеологических условиях генерации, миграции, аккумуляции, консервации и деструкции углеводородов (УВ). Причем, проблема гидрогеологических меха-

низмов миграции и аккумуляции УВ является центральной в нефтегазовой гидрогеологии. В этой проблеме в первую очередь дискутируются вопросы о формировании водных растворов, о соотношении активной и пассивной роли вод в миграции и аккумуляции нефти и газа.

Хотя в среднесрочной перспективе нефтегазовая гидрогеология как наука будет развиваться, главным образом, в сторону совершенствования уже действующих технологий (объекты исследований, методические разработки, исследовательская аппаратура и др.), наряду с этим появятся и принципиально новые направления и технологии, что будет определяться многими факторами, и в первую очередь – уровнем технических достижений, обеспеченностью минерально-сырьевыми ресурсами и экологической ситуацией в целом.

Поисково-разведочная гидрогеология

Доказанные запасы газа в России на сегодняшний день составляют около 50 трлн м³, но по оценкам экспертов уже к 2015–2020 гг. наступит значительное истощение газовых ресурсов, на восполнение которых потребуются огромные материальные средства. В этих условиях низкозатратные, но достаточно эффективные гидрогеологические методы станут основой методологии оценки газоносности глубокозалегающих толщ осадочного чехла и зон дробления фундамента, с которыми многие ученые связывают неограниченный источник голубого топлива и минерального сырья. Опорным звеном в разработке этих методологий станет совершенствование нефтегазописковых показателей, оценка условий их применимости, создание исследовательской аппаратуры для глубинных исследований с дистанционной регистрацией газо-гидрогеохимических параметров. Нефтегазовая гидрогеология на современном этапе ее развития наряду с геологическими и геофизическими методами позволяет аргументировано оценить перспективы нефтегазоносности еще не изученной части региона, а при локальной оценке – провести раздельное прогнозирование скоплений углеводородов, в том числе оценить перспективные объекты на содержание сероводорода. Это объясняется тем, что подземная гидросфера является средой, в которой генерируются и формируются скопления УВ и которая определяет закономерности размещения их в недрах. Кроме того, гидрогеологические критерии относятся к числу основных в процессе прогнозирования и поисков новых месторождений нефти и газа.

Исследования в нефтегазоносном районе обычно начинают

ся с установления гидрогеологической стратификации. Гидрогеологическая стратификационная колонка составляется для каждого региона, а в последствии, при получении достаточного материала, и для каждого района. Под гидрогеологической стратификацией понимается опорный разрез с выделением водоносных комплексов (горизонтов) и водоупоров различного возраста и их характеристикой. Главное внимание обращается на особенности водоносных горизонтов (мощность, петрографический состав, пористость, проницаемость, трещиноватость слагающих пород) и водоупоров (мощность, плотность, состав, трещиноватость, протяженность и т.д.).

В ряде случаев в гидрогеологическом разрезе выделяются водоносные этажи. Они состоят из нескольких водоносных горизонтов или водоносных комплексов и имеют мощные водоупоры. Как правило, в гидрогеологических бассейнах наблюдается не более двух-трех водоносных этажей. Например, в осадочном чехле Прикаспийской впадины выделяется два нефтегазовых гидрогеологических этажа или мегакомплекса (надсолевой и подсолевой), разделенные между собой соленосной толщей.

На рис. 1.2 представлен опорный гидрогеологический разрез Прикаспийской впадины, характерной особенностью которого является проявление гидрогеохимической инверсии, т.е. уменьшение минерализации пластовых вод вниз по разрезу от соленосной толщи. Меняется и тип вод: от хлоридно-кальциевого до гидрокарбонатно-натриевого.

Все глубинные воды несут на себе отпечаток длительной геологической цепочки онтогенеза нефти и газа. В основе современной нефтегазопроисходительной гидрогеологии лежит представление о единстве нефти, газа и глубинных подземных вод как неизбежных продуктов глобального геологического процесса – литогенеза. В процессе литогенеза происходит постоянное взаимодействие между жидкой, газовой и твердой фазами, а также внутри фаз, сопровождающееся обменом веществ, поглощением или выделением энергии. Понять геохимическую историю флюидальной системы можно лишь при ее комплексном изучении. Нельзя изучать отдельно или отрывочно подземные воды, нефть и природные газы.

Поэтому вопросы формирования вод – их происхождение, состав растворенных в них ингредиентов – особенно важны для развития теории и практики нефтегазопроисходительной гидрогеологии из-за специфического воздействия подземных вод на геохимическую историю УВ.

По своему генезису выделяются: седиментогенные, инфиль-

тропогенные, возрожденные, конденсатогенные, органогенные, гидратные природные воды. Основная доля (до 80 %) в общем балансе вод нефтегазоносных комплексов приходится на седиментогенные воды. Именно на этом основана разработка нефтегазопроисловых критериев (показателей) разного ранга.

Ионно-солевой состав и минерализация вод, как правило, малоинформативны в качестве локального поискового признака. Но низкая минерализация вод, гидрокарбонатно-натриевый тип их, повышенные концентрации микроэлементов (йод, бром, аммоний и др.) могут служить показателями зон генерации углеводородов.

Степень насыщения вод газами является наиболее эффективным гидрогеологическим показателем нефтегазоносности, как регионального, так и локального плана. Выделяются газогидрогеохимические обстановки трех типов: а) – фазового равновесия; б) – смещенного фазового равновесия; в) – отсутствия фазового равновесия между залежами и растворенными газами. Когда воды недонасыщены газами, поисковая значимость газогидрогеохимических локальных показателей обусловлена наличием вокруг залежей УВ газогидрогеохимических ореолов. Эти ореолы формируются в основном за счет процессов диффузии газов в системе “залежь – вода”. Зная фоновую газовую составляющую подземных вод, повышенные значения газонасыщенности (отношение $\hat{e}_{\text{нас}}/\hat{e}_{\text{пл}}$), метановый состав газа могут служить надежными локальными поисковыми показателями.

Среди гидрохимических критериев при прогнозе на углеводородные флюиды надежным показателем нефтегазоносности является водорастворенное органическое вещество (ВРОВ). К настоящему времени накоплен значительный опыт в использовании компонентов ВРОВ в нефтегазопроисловых целях. Изучены закономерности распределения растворенных органических веществ в зависимости от состава подземных вод, литологических свойств вмещающих пород, термобарических условий недр, состава газовых флюидов и пр. Установлено, что наиболее информативными показателями при поиске нефтяных и газоконденсатных залежей являются бензол и его гомологи, фенолы и низшие жирные кислоты. На характер распределения бензола и его гомологов в водах сероводород, практически, влияния не оказывает. При определении фенолов установлено, что их содержание связано с количеством сероводорода, растворенным в воде и входящим в состав газа.

При раздельном прогнозе наличия залежей нефти, газа и сероводородности недр по гидрогеологическим данным существ-

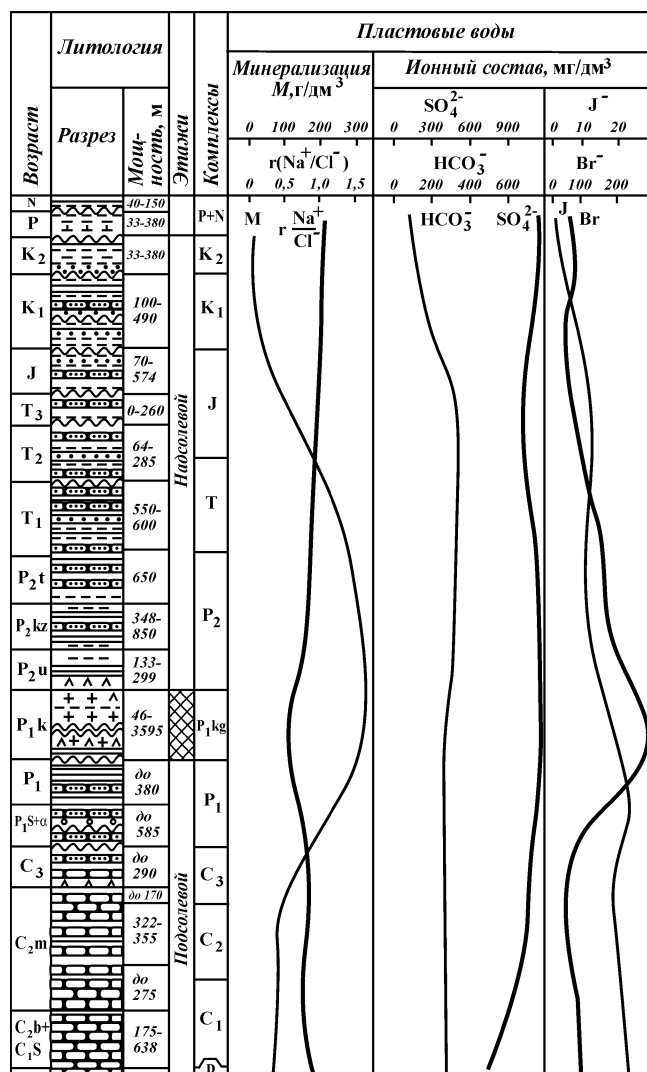
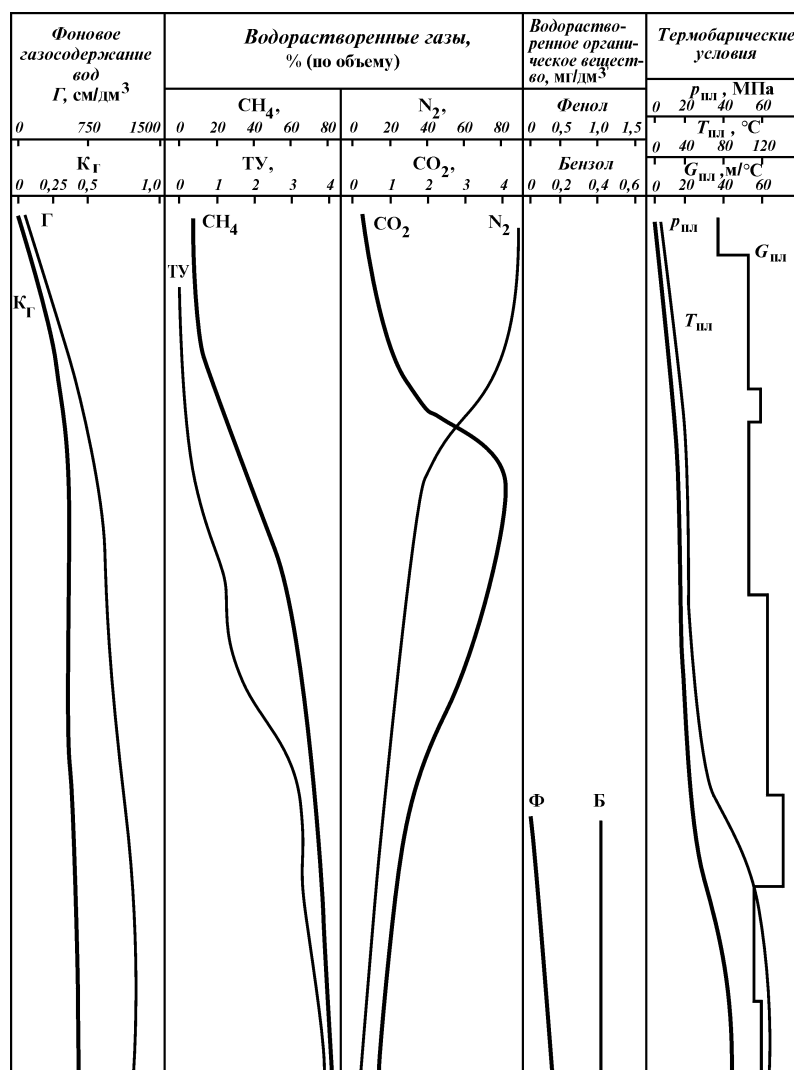


Рис. 1.2. Сводный опорный гидрогеологический разрез Прикаспийской впадины (составил В.П. Ильченко, 1990 г.)

вует три уровня прогноза – региональный, зональный и локальный.

Разработаны различные схемы раздельного прогнозирования нефтегазоносности по данным изучения подземных флюи-



дов, в основе которых лежат методические различия между региональным и локальным прогнозированием (рис. 1.3).

Цель регионального прогнозирования – оценка перспектив нефтегазоносных комплексов в целом. Процессы формирования залежей зависят от условий генерации, миграции, аккумуляции и консервации углеводородов. Используя гидрогеологические показатели, можно определять зоны генерации газооб-



Рис. 1.3. Схема раздельного прогнозирования газонефтеносности по данным изучения подземных флюидов (по А.С. Панченко, 1985 г.)

разных и жидких УВ, а также оценивать условия сохранности залежей нефти и газа. Важно помнить, что при региональном прогнозировании используют только показатели гидрогеологического фона, не искаженные влиянием скоплений УВ.

Локальное раздельное прогнозирование осуществляется на поисковом и разведочном этапах. На поисковом этапе проводится раздельная оценка перспектив локальных объектов по гидрогеологическим аномалиям. Естественно, выделение аномалий возможно лишь при условии, что известен гидрогеологический фон.

Раздельный прогноз месторождений сероводородсодержащих и бессернистых газов на практике возможен только на базе комплексных гидрогазогеохимических исследований. Сероводородсодержащие объекты характеризуются вполне определенными комплексами показателей различного генезиса, которые могут служить для качественной и количественной оценки концентрации сероводорода в газах при поисково-разведочном процессе.

Промысловая гидрогеология

Несовершенство технологий разработки углеводородных залежей приводит к потерям 15–20 % газа, 30–50 % газового конденсата и 50–70 % нефти, которые за годы эксплуатации месторождений уже составили триллионы кубических метров и сотни миллионов тонн. Одна из причин этих потерь заключается в неконтролируемом внедрении подземных вод в залежь, другая – в истощении ее пластовой энергии.

Для создания эффективных методов разработки залежей с целью более полного извлечения углеводородов требуются усилия многих научных направлений, однако значительная часть информационного и теоретического обеспечения этих методов является задачей промысловой гидрогеологии, поскольку основные массы не извлеченных углеводородов оказываются в обводненных и энергетически ослабленных зонах месторождений и залежей.

Контроль за вторжением пластовых вод в залежь (обводнением залежи) в процессе разработки осуществляется комплексом промыслово-геофизических, гидродинамических и гидрогеохимических методов. С этой целью за контуром залежей и под контактом ее в водоносной части пласта бурят наблюдательные и пьезометрические скважины. Замеряя в них пластовое давление, отбирая и анализируя глубинные пробы флюидов, судят об изменениях положения водонефтяных и

газоводяных контактов (ВНК и ГВК) залежей, рассчитывают продвижение воды в залежи, контролируют гидрогеохимические процессы, происходящие в приконтактных зонах.

Установление гидрохимического фона пластовых и конденсационных вод в качестве начальной системы отсчета является обязательной основой осуществления гидрохимического контроля за разработкой месторождений. Первые сведения о составе и свойствах пластовых вод получают на стадии поисково-разведочных работ. По мере разработки месторождения эти сведения дополняются и уточняются на основе состава вод, выносимых эксплуатационными скважинами. Сведения о составе конденсационных вод получают, в основном, в процессе разработки залежи. При установлении фона необходимо проводить как можно более полный анализ состава вод, в том числе состава микрокомпонентов и растворенной органики, так как неизвестно какие именно компоненты могут быть использованы в дальнейшем в качестве показателей обводнения залежи.

Гидрогеохимический контроль – метод наблюдений за составом жидкостей, выносимых флюидальным потоком из эксплуатационных скважин. Осуществление контроля носит мониторинговый характер, отбор и анализ проб жидкости проводится через определенные промежутки времени на протяжении всего времени работы отдельных скважин.

Гидрохимические коррелятивы – комплекс показателей, позволяющий с высокой степенью надежности диагностировать происхождение жидкостей, выносимых на поверхность земли. Гидрохимическими коррелятивами могут быть отдельные элементы состава (ионы, комплексы, соли), отношения одного элемента к другому (обычно к хлору), химический тип исследуемой жидкости и некоторые другие показатели. При этом надо иметь в виду, что на практике принято проводить расчеты отношений элементов к хлору для макросостава в размерностях миллиграмм – эквивалент, для микрокомпонентов и органического вещества в миллиграммах на дм^3 .

В качестве коррелятивов при прогнозе обводнения обычно выбирают компоненты наиболее устойчивые в растворе. Они практически не участвуют в превращениях, происходящих при разработке и обводнении месторождения с веществом самих подземных вод, газов и пород. К таким показателям относится хлор, калий, натрий, бром, йод и др. Фронт движения этих веществ в подземных водах согласуется с фронтом движения самого растворителя – воды, поэтому прогноз их распространения является по существу прогнозом распространения самой

воды – прогнозом обводнения. Для расчета содержания пластовой воды, которая выносится из скважин при обводнении, удобно применять графики, предложенные В.Н. Корценштейном, В.Г. Козловым (1988 г.) на основе построений Огильви. Пример такого графика для Астраханского газоконденсатного месторождения изображен на рис. 1.4.

Большинство веществ (компонентов) в растворе активно участвуют в гомогенных и гетерогенных взаимодействиях (кальций, магний, барий, стронций, бикарбонаты, карбонаты, сульфаты, сероводород, углекислый газ, железо, тяжелые металлы и др., идущих при разработке месторождения в системе “вода – газ – порода”).

Такие вещества – плохие показатели обводнения, но по изменению их содержаний относительно фоновых можно осуще-

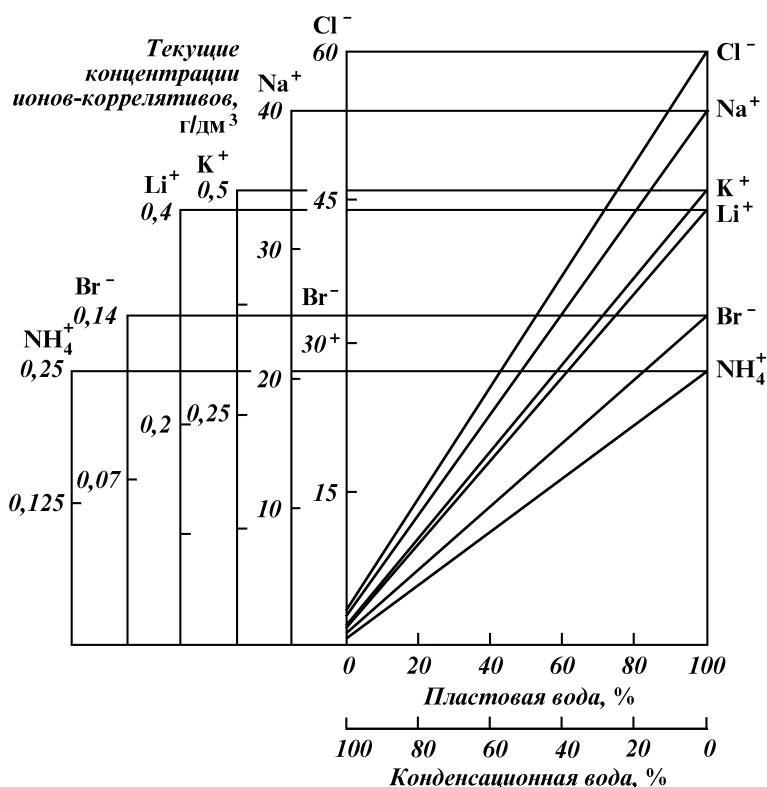


Рис. 1.4. График расчета содержания пластовой воды в жидкостях, выносимых из эксплуатационных скважин Астраханского газоконденсатного месторождения

ствлять другие виды контроля. Например, при контроле за коррозионными процессами информативными показателями являются повышенное содержание ионов железа, присутствие в растворе сероводорода и прочих сульфидных соединений, количество агрессивной углекислоты и др.

Растворение цемента сопровождается понижением значения рН, увеличением концентраций кальция, магния (стронция, бария), бикарбонатов, кремния.

Проведение контроля за солеотложением основано на изучении поведения ионов кальция, магния (стронция, бария), бикарбонатов, карбонатов, сульфатов, значения рН и пр.

Контроль за распространением промышленных стоков в пласте осуществляется, исходя из состава закачиваемых вод. При этом показателями распространения промстоков могут служить компоненты, содержащиеся в составе сточных вод, например, метанол, диэтиленгликоль, тяжелые металлы и др. Полезно применение компонентов-маркеров, которые специально добавляются в сточные воды и распространяются в недрах вместе с промышленными стоками.

Таким образом, выбор коррелятивов при проведении гидрохимического контроля варьирует в зависимости от постановки задачи. При этом очевидно, что установление фоновых значений всех типов вод (пластовых, конденсационных, техногенных и их смесей) требует проведения подробных и тщательных исследований их компонентного состава.

Осуществление регулярного гидрогеохимического контроля за составом вод, выносимых из скважин позволяют решать широкий спектр задач: выявить происхождение этих вод; определить абсолютное количество пластовой воды в смеси выносимых жидкостей на момент отбора пробы; определять дату начала и источник поступления пластовой воды в эксплуатационную скважину; проследить характер обводнения скважин и залежи в целом во времени; контролировать “чистоту” призабойной зоны пласта; уточнять положение ГВК; прогнозировать процесс обводнения скважины, пласта, горизонта, залежи на перспективу; намечать наиболее опасные направления и объекты обводнения; прогнозировать процессы солеобразования и солеотложения в призабойной зоне пласта, скважинах и коммуникациях и др.

При упруго-водонапорном режиме разработки газовой (газо-конденсатной) залежи реакцией водонапорной системы на отбор газа из залежи является внедрение в нее пластовой воды, т.е. обводнение. Влияние же разрабатываемой залежи на водонапорную систему проявляется в формировании депресси-

онной воронки. Помимо прочего, обводнение залежи приводит к защемлению газа, т.е. запечатыванию некоторого газонасыщенного объема залежи водами. Другой вид потери газа – высокая остаточная газонасыщенность обводнившихся коллекторов. Для борьбы с негативными последствиями обводнения и прогноза его постоянно определяются объемы и форма внедрения пластовой воды в залежь. Информационной базой для этого служат результаты промысловых геофизических исследований скважин (ГИС). Количество воды, внедрившееся в залежь, определяется при этом объемным методом.

Вместе с тем, количество воды, внедрившейся в залежь можно определить исходя из гидродинамических возможностей водонапорной системы, а вернее, из возможностей депрессионной воронки.

Обычно для выделения депрессионных воронок используются расчетные формулы для укрупненной скважины (большого колодца и т.д.). С этой целью площадь залежи приводится к площади круга, радиус которого используют в расчетах. Не вдаваясь в подробности, отметим, что расчеты депрессионных воронок, выполненные разными авторами, сильно отличаются из-за неопределенности входящих в формулы расчетных параметров.

Депрессионную воронку можно представить как часть водонасыщенного пласта (горизонта, комплекса), в которой начальное пластовое давление снизилось в результате отбора газа из залежи. В таком случае водоносный пласт можно разделить на область, в которой начальные пластовые давления остались неизменными и область, в которой они уменьшились.

Следовательно, для выделения депрессионной воронки, прежде всего, необходимо выявить воображаемую поверхность (“подошву” воронки), разделяющую области нарушенного и ненарушенного состояния водонапорной системы. Фактически “подошву” депрессионной воронки можно закартировать по результатам испытания пьезометрических и нагнетательных скважин. Важным ключевым моментом при этом является составление продольных и поперечных профилей распределения текущих пластовых давлений. Это позволяет охарактеризовать депрессионную воронку как в плане (с помощью структурной карты по ее “подошве”), так и по разрезу (на базе все тех же профилей). На этих профилях, помимо распределения давлений и “подошвы”, отражено начальное и текущее положение газоводяных контактов разрабатываемых залежей.

В конечном итоге, депрессионную воронку можно предста-

вить в виде физического тела, представляющего собой некоторый объем водоносного комплекса, заключенный между кровлей продуктивного пласта с одной стороны и «подошвой» депрессионной воронки – с другой. Структурные карты по «подошве» воронки и кровле пласта, в свою очередь, позволяют построить карту общих толщин воронки депрессии, а при наличии дополнительной информации – карты эффективных толщин, а также схемы песчанистости, объемов коллекторов, объемов непроницаемых пород, объемов воды и т.д.

Зная распределение текущих пластовых давлений по профилям и площади депрессионной воронки можно оценить ее упругоэластическую энергию и количество воды, поступившей в залежь. Располагая сведениями о начальном и текущем насыщении пластовых вод газом, можно также подсчитать количество воды, поступившей в залежь за счет разгазирования пластовых вод депрессионной воронки при снижении пластового давления (Н.Г. Степанов и др., 1999 г.).

Уже к началу 2000 г. по результатам гидродинамического картирования депрессионная воронка собственно Уренгойской газовой залежи слилась с депрессионными воронками Ен-Яхинско-Песцовой и Северо-Уренгойской газовых залежей. Таким образом, в настоящее время в пределах сеноманской залежи Большого Уренгоя, например, существует депрессионная воронка, которую можно рассматривать как единый обширный полигон для закачки промстоков в любой части залежи и за ее пределами, но в границах контура депрессионной воронки. По нашим построениям (В.С. Гончаров и др., 1998 г.) на 01.01.1998 г. депрессионная воронка залежи Большого Уренгоя уже слилась с депрессионной воронкой Ямбургского месторождения.

Согласно структурной карте по подошве депрессионной воронки самая глубокая часть воронки собственно Уренгойской залежи оконтуривается, например, изогипсой – 1850 м и значительно большая – изогипсой – 1800 м. Контур депрессионной воронки имеет довольно сложную конфигурацию, так как представляет собой проекцию линии пересечения двух поверхностей сложного строения, одна из которых, как отмечалось, является кровлей продуктивного горизонта, а другая поверхностью «подошвы» воронки депрессии. Максимальная глубина воронки собственно Уренгойской залежи от поверхности начального ГВК составляет ~650 м, наибольший радиус от центра – 40–50 км, наименьшее пластовое давление в подошвенных водах – 60 атм.

Ен-Яхинско-Песцовый участок единой депрессионной воронки залежи Большого Уренгоя имеет субширотное простирание.

Самая глубокая часть этого участка оконтуривается изогипсой – $(-1600) \div (-1650)$ м, ширина воронки в пределах участка – 77 км. На юге, как отмечалось, этот участок соединяется с воронкой собственно Уренгойской газовой залежи, а на севере с Северо-Уренгойским участком единой депрессионной воронки.

В подошвенных водах Северо-Уренгойской залежи за время разработки сформировалась депрессионная воронка, открывающаяся в сторону Ямбургского месторождения. Самая глубокая часть Северо-Уренгойского участка депрессионной воронки оконтуривается изогипсой – 1700 м. Пластовое давление в подошвенных водах снизилось до 70 атм.

Экологическая гидрогеология (гидрогеоэкология)

Острейшей проблемой нового столетия является продолжающееся ухудшение среды обитания людей, активными загрязнителями которой являются газовые и нефтяные промыслы, и в частности, им сопутствующие воды различного генезиса. В силу таких обстоятельств развитие этой молодой науки происходит по пути создания глубоко обоснованных и высокоэффективных мониторингов гидрогеологической среды, составными элементами которых является изучение генезиса вод, влияния техногенных факторов на их природу, изучение механизмов загрязнения вод, качества их очистки, надежности подземного захоронения промстоков и др.

Соответственно, это требует детального изучения макро- и микросостава подземных вод и техногенных жидкостей с акцентом на высокотоксичные компоненты с последующей паспортизацией загрязнителей и определением зональности распределения их по площади и разрезу.

Типичными загрязнителями гидросферы в результате деятельности нефтегазовых отраслей являются: основные компоненты состава пластовых вод, формирующие солевой состав вод, многие из которых в повышенных концентрациях ухудшают качество хозяйственно-питьевых вод; азотистые соединения, разнообразные формы которых весьма токсичны; соединения серы; обладающие высокой токсичностью микрокомпоненты, в том числе тяжелые и рассеянные металлы; нефтепродукты и растворенная органика, состоящие, как правило, из легкоподвижных, подверженных возгонам в атмосферу компонентов, скапливающихся и задерживающихся на длительное время в пределах гидросферы. Формы распространения некоторых компонентов-загрязнителей существенно зависят от окис-

лительно-восстановительных условий. К ним относятся соединения серы, азотные соединения, органические вещества и некоторые другие. В окислительных условиях они быстро разлагаются с образованием углекислого газа, слаботоксичных нитратов, нейтральных сульфатов и пр. В восстановительных условиях образуются промежуточные формы, такие, например, как H_2S , NH_3 , NO_2 , являющиеся сильно токсичными по отношению к биоте.

Подземное захоронение промышленных сточных вод, широко практикующееся в газовой промышленности, предотвращает загрязнение земной поверхности, открытых водоемов и пресных подземных вод. Обычно захороняются стоки, не поддающиеся биологической очистке из-за повышенного соле содержания, большой загрязненности нефтепродуктами и химреагентами. Для выбора полигонов закачки промстоков широко применяются гидрогеологические методы, позволяющие выбрать поглощающие горизонты, прогнозировать динамику пластового давления и распространения стоков в недрах, изучить физико-химическую совместимость стоков с пластовыми водами и породами поглощающего горизонта, предусмотреть необходимые меры для защиты верхних водоносных горизонтов от загрязнения, обеспечить контроль за экологической безопасностью захоронения стоков.

Согласно требованиям РД 51-31323949-48-2000 “Гидрогеоэкологический контроль на полигонах закачки промстоков” (методическое руководство) к поглощающим горизонтам предъявляются следующие обязательные требования:

- необходимо, чтобы непосредственно над рабочим поглощающим горизонтом был развит надежный региональный водоупор для обеспечения изоляции, закачиваемых в него промстоков;

- поглощающие горизонты не должны содержать пресных вод питьевого качества;

- они должны быть насыщены солеными и рассольными водами, не эксплуатирующимися для лечебных целей, а также для целей технического и питьевого водоснабжения;

- фильтрационно-емкостные свойства пластов-коллекторов должны обеспечивать поглощение запланированных объемов сточных вод;

- поглощающие горизонты должны быть надежно изолированы от водоносных горизонтов с пресными водами;

- поглощающие горизонты должны залегать на приемлемых в технико-экономическом отношении глубинах.

Районы разработки нефтегазовых залежей удовлетворяют всем перечисленным условиям и имеют благоприятные геолого-

гидрогеологические параметры для проведения закачки промстоков, что обусловлено чередованием в литологическом разрезе пластов-коллекторов и экранирующих горизонтов.

В литологическом отношении наиболее перспективными являются поглощающие горизонты в карбонатных и терригенных породах.

Наиболее значительные объемы стоков захороняются под разрабатываемые залежи в зону депрессионной воронки водоносной системы. При этом поглощающие горизонты сложены как карбонатными (Оренбургское, Вуктыльское месторождения), так и терригенными породами (Уренгойское, Ямбургское, Заполярное и другие месторождения). В надпродуктивные отложения захороняются значительно меньшие объемы стоков. Поглощающие горизонты здесь могут быть представлены также карбонатными (Западно-Соплесское месторождение) или терригенными отложениями (Астраханское месторождение).

При разработке газовых и газоконденсатных месторождений на поверхность земли вместе с газом выносится большое количество минерализованной подземной воды, имеющей сложный состав и требующей утилизации. Количество этой воды сопоставимо с количеством стоков иного генезиса (бытовыми, ливневыми, буровыми растворами и др.), также подлежащими захоронению.

Практика показала, что промышленные стоки в газовой отрасли – это жидкости карбонатно-натриевого или реже, хлоридно-кальциевого состава. Они содержат большое количество механических примесей, нефтепродуктов, а также таких веществ, как метанол, диэтиленгликоль, поверхностно-активные вещества и некоторые другие специфические реагенты, применяемые для интенсификации добычи. Эти стоки трудно поддаются очистке из-за высокой их загрязненности. Поэтому в пласт лучше закачивать стоки, которые предварительно прошли минимальную очистку, чтобы избежать кольматации пор принимающего горизонта.

Кроме того, закачиваемые промстоки должны быть совместимы с водами и породами принимающего пласта, так как в противном случае при смешивании промстоков и подземных вод произойдет выпадение осадков. Для избежания этого перед закачкой промстоки необходимо специально готовить. Требования к качеству промстоков и рекомендации к закачке выполняются по результатам лабораторных экспериментов.

Закачка промстоков в зону депрессионной воронки позволяет частично компенсировать снижение давления в водонапор-

ной системе газового месторождения и тем способствует повышению газоотдачи.

В качестве нагнетательных скважин на газовых промыслах принято использовать уже имеющиеся переоборудованные разведочные и эксплуатационные скважины, а также пьезометрические скважины, контролирующие водонапорную систему.

При проведении закачки промстоков гидрогеоэкологический контроль включает следующие основные виды мониторинга:

гидродинамический – оценка состояния полей напоров в поглощающих пластах и контролируемых горизонтах;

гидрохимический – определение изменений состава пластовых вод, и компонентов стоков и физико-химических показателей коллекторов;

геофизический – оценка изменений физических полей в недрах, включая температурное поле, электросопротивление жидкостей, сейсмические эффекты.

Современные методы гидрогеоэкологического контроля позволяют обеспечить надежность и безопасность подземного захоронения промстоков в благоприятных гидрогеологических условиях, а при возникновении аварийных ситуаций своевременно принимать меры по их локализации и устранению.

Промышленные воды газонасыщенных территорий

Освоение гидроминеральных сырьевых ресурсов (подземных промышленных вод) может обеспечить индустриальное производство многих микрокомпонентов в необходимых количествах для развития отдельных отраслей народного хозяйства. Целесообразность использования гидроминеральных сырьевых ресурсов для получения товарной продукции подтверждается зарубежной и отечественной практикой.

В настоящее время подземные природные минерализованные воды являются источниками получения в промышленных масштабах йода, брома, лития, стронция, солей натрия, кальция, магния и некоторых других элементов и их соединений. В ряде развитых стран (США, Япония, Италия, Германия) добыча сырья из подземных вод превысила в денежном выражении 2 млрд дол. в год и составляет значительную долю от общей мировой добычи.

В СНГ в настоящее время гидроминеральное сырье используется, в основном, для добычи йода и брома. Причем такое сырье является единственным источником получения йода и основным – брома, добыча которых удовлетворяет заявленную

потребность в Российской Федерации лишь на 15 %. Недостаток йода ощущается на 60 % территории России.

Потребность в йоде в России и странах СНГ составляет 1500–1700 т в год, зарубежная потребность – около 10 000 т в год. Потребность в броме в России 13 000 т в год.

В 1998 г. стоимость отечественного йода на внутреннем рынке колебалась на уровне 25–30 дол. за 1 кг в зависимости от условий реализации. Оптовая цена технического брома находится на уровне 2600 дол. за 1 т.

Йодобромная продукция находит разнообразное применение в самых различных отраслях народного хозяйства. Потребителями йода являются: пищевая промышленность, сельское хозяйство, медицина и здравоохранение, ветеринария, производство синтетического каучука, производство особо чистых солей, редких металлов, анилиновых красителей, уксусной кислоты, йодистоводородной кислоты, канифольных эмульгаторов и т.д.

Необходимо учитывать важную роль йода в гуманитарной медицине. Дефицит йода в организме приводит к ряду нарушений показателей белкового обмена. Йододефицитные заболевания человека являются серьезной медико-биологической проблемой глобального уровня для России, где 58 регионов дефицитны по йоду. Это в основном Сибирь, Северный Кавказ и Нечерноземье.

Главы государств более, чем 100 стран мира, включая Россию, подписали Всемирную декларацию об обеспечении выживания, защиты и развития детей, в которой предусматривается ликвидация йододефицитных заболеваний в начале нового тысячелетия. Резолюцией Всемирной организации здравоохранения от 14 мая 1992 г. рекомендовано разработать национальные программы по реализации названной проблемы.

Результаты гидрогеологических исследований показывают, что для газовой отрасли представляют практический интерес с целью комплексного использования гидроминеральных ресурсов месторождения промышленных вод: Медвежье (север Тюменской области), Черкашинское (юг Тюменской области), Северо-Тибукское, Северо-Ягванское, Ягванское (республика Коми), Южно-Сухокумское (республика Дагестан), Астраханское (Астраханская область), Западно-Кубанское (Краснодарский край), Ставропольское (Ставропольский край).

Детальная проработка этого вопроса показала, что в кратчайшие сроки целесообразно организовать йодо-бромное производство на Ставропольском месторождении промышленных вод:

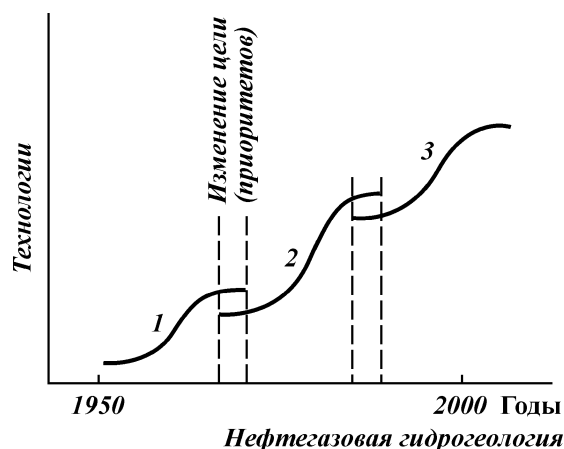


Рис. 1.5. Этапы развития нефтегазовой гидрогеологии:
 1 – нефтегазопромысловая гидрогеология; 2 – нефтегазопромысловая гидрогеология; 3 – экологическая гидрогеология (гидрогеоэкология)

*Основные геолого-промысловые показатели
 Ставропольского месторождения промышленных вод*

Промышленный водоносный горизонт	Хадумский
Глубина залегания отложений, м.....	1000
Минерализация воды, г/дм ³	25
Соединения йода в воде, мг/дм.....	40–60
Газовый фактор, м ³ /м.....	0,566
Температура воды на устье при дебите 220 м ³ /сут, °С.....	40
Коэффициент продуктивности, м ³ /(сут·МПа).....	420
Коэффициент приемистости, м ³ /(сут·МПа).....	370
Дебит скважин, м ³ /сут.....	1000
Число скважин (добыча воды)	30
в том числе бурятся новые	21
Число скважин для нагнетания отработанной воды в поглощающий горизонт	15
в том числе бурятся новые	9
Годовое производство йода, т/год.....	500
Способ получения йода	Воздушно-десорбционный

Детальная геологическая изученность территории Предкавказья, наличие многих пробуренных скважин на истощенных месторождениях, благоприятные гидрогеологические условия, с учетом того, что вековые запасы промышленных вод Северного Кавказа практически неисчерпаемы – в условиях падающей добычи углеводородов, уже готовой обустроенности промыслов, наличия опытных кадров – позволяет поставить проблему вто-

ричного использования сложившейся инфраструктуры, капиталовложений, человеческих ресурсов на объектах деятельности ОАО «Газпром».

Нефтегазовая гидрогеология прошла все три основных этапа своего развития (поисковая, промысловая, экологическая) (рис. 1.5). На каждом этапе менялись цели (приоритеты) и задачи. Это значит, что менялись и методы решения поставленных задач, т.е. появлялись новые технологии.

Во всем многообразии тех проблем, которыми занимается современная нефтегазовая гидрогеология, значительная часть отводится гидрогеохимии.

Г л а в а 2

РОЛЬ И МЕСТО ГИДРОХИМИИ В РАЗВИТИИ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ОБЪЕКТАХ ОАО “Газпром”

2.1. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ, КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД НАБЛЮДЕНИЯ ЗА ПРОЦЕССАМИ, ПРОИСХОДЯЩИМИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Гидрогеохимический контроль – метод наблюдений за составом жидкостей, выносимых флюидальным потоком из эксплуатационных скважин через определенные промежутки времени. Гидрогеохимический контроль включает следующие частные виды контроля, проводимые посредством химических анализов воды:

- контроль за обводнением разрабатываемой залежи;
- контроль за обводнением отдельных объектов, пластов, образующих залежь;
- контроль за обводнением подземных хранилищ газа;
- контроль за солеотложением в скважинах и технологическом оборудовании;
- контроль за коррозионными процессами;
- контроль за состоянием цементных колонн и призабойной зоны пласта;
- контроль за распространением промышленных стоков в пласте (если производится закачка сточных вод в пласт);
- контроль за совместимостью сточных вод, подлежащих закачке в пласт с подземными водами;
- изучение состава вод с целью поиска потенциального сырья, подлежащего извлечению из подземных вод;
- контроль за экологической ситуацией в поверхностных и приповерхностных водах на объектах газовой промышленности.

Для осуществления всех перечисленных видов контроля необходимо владеть полноценной представительной гидрохи-

мической информацией, полученной при использовании наиболее надежных химико-аналитических методик определения.

Одна из основных задач, которые решаются химико-аналитическими методами – проведение гидрохимического контроля за обводнением разрабатываемой газовой (газоконденсатной) залежи требует проведения регулярных экспрессных определений состава вод, выносимых эксплуатационными скважинами в составе газо-жидкостного флюида. Для проведения этой работы необходимо осуществлять анализ большого количества проб жидкости в широком (непредсказуемом заранее) диапазоне минерализации (от долей граммов до нескольких сотен граммов в литре) различных составов и типов.

В этих условиях аналитику необходимо работать универсальными методами, которые позволили бы не менять модификаций метода от пробы к пробе, поскольку в дальнейшем интерпретатору аналитических данных предстоит осуществить скрупулезное сопоставление полученных результатов. Кроме того, объем отобранных проб может быть различным, а повторить отбор часто не представляется возможным. Поэтому при выборе методик определения компонентного состава вод аналитику необходимо иметь ориентировочное представление о минерализации и химическом облике вод, подлежащих анализу.

Для осуществления всех перечисленных видов контроля за составом жидкостей необходимо владеть представительной гидрохимической информацией, полученной при использовании наиболее надежных химико-аналитических методик определения. Стоимость одного полного анализа определения компонентного состава вод в химико-аналитических лабораториях газовой отрасли составляет порядка 100 дол. США и выше.

2.2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ВОД НА ОБЪЕКТАХ ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Основными разновидностями жидкостей, поступающими в газо-аналитические лаборатории отрасли, являются:

подземные воды, отобранные при бурении скважин или поступающие на поверхность при разработке месторождения;

конденсационные воды, выпадающие из газо-жидкостной смеси, выносимой эксплуатационными скважинами, при отборе газа;

технические жидкости, закачиваемые в скважины и технологическое оборудование для интенсификации добычи (ме-

танол, диэтиленгликоль, ингибиторы коррозии, продукты соляно-кислотной обработки и пр.), а также при проведении ремонтных работ и влияющие на состав подземных вод;

смеси пластовых, конденсационных вод и технических растворов в разных соотношениях;

сточные воды;

поверхностные воды.

Подземные воды

К подземным водам, выносимым на поверхность, относятся свободные и связанные воды. В пластовых условиях свободные воды подчиняются действию гравитационных, связанные – поверхностно-молекулярных и капиллярных сил.

Свободные воды заполняют пористые коллекторы, изолированные в кровле и подошве водоупорными толщами. По отношению к углеводородной залежи выделяют, в основном, подошвенные, контурные и законтурные пластовые воды, а также остаточные (останцовые и целиковые), заполняющие “мертвые пространства” залежей, т.е. ее объемы, из которых газ не смог вытеснить воду при формировании залежи.

К связанным водам относятся собственно остаточные, заполняющие вместе с газом (нефтью) часть порового пространства газопродуктивных пород. Эти воды газ также не смог вытеснить из пласта при формировании залежи, так как не смог преодолеть сил сцепления их с породой.

Обычно минерализация и состав перечисленных типов вод на одном месторождении довольно близки. Однако известны случаи, когда они существенно отличаются как по минерализации, так и по составу, что связано, скорее всего, с приуроченностью целиковых вод к самым застойным местам пластовой системы.

Условия существования перечисленных типов подземных вод различны. Действительно, остаточные воды соприкасаются со свободным газом по всей бесконечной поверхности порового пространства и постоянно находятся в равновесном состоянии со свободным газом. Подошвенные воды соприкасаются со свободным газом только по площади ГВК, и в равновесии с ним находится лишь небольшая часть их, непосредственно подстилающая залежь. Целиковые воды по характеру соприкосновения с газом занимают промежуточное положение.

Одна из задач, стоящих перед исследователем, заключается в поиске отличий в составе перечисленных типов вод, выделении гидрохимических коррелятивов, которые с достаточной

Таблица 2.1

Состав пластовых вод газовых и газоконденсатных месторождений (мг/дм³ – числитель, мг-экв/дм³ – знаменатель)

Место-рождения	Номер сква-жины	Интервал перфورا-ции, м	Воз-раст	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Σ	pH
Уренгой-ское	177	1258–1282	K ₂ C	<u>6781,2</u> 20281,8	<u>256,5</u> 12,8	<u>126,5</u> 10,4	<u>10625,5</u> 299,7	<u>6,0</u> 0,1	<u>317,2</u> 5,2	He обн.	<u>17813,7</u> 610,1	7,2
	11	1298–1379	"	<u>6433,7</u> 279,7	<u>251,4</u> 12,5	<u>78,2</u> 6,4	<u>10406,0</u> 293,5	<u>14,8</u> 0,3	<u>298,9</u> 4,9	"	<u>17482,2</u> 597,4	7,4
	202	1505–1552	"	<u>6871,1</u> 298,4	<u>196,8</u> 9,8	<u>71,0</u> 5,8	<u>11091,6</u> 312,8	<u>8,2</u> 0,2	<u>83,0</u> 1,4	14,4 0,5	<u>18320,2</u> 628,7	8,3
	8456	2392–2428	K ₁ V	<u>1406,5</u> 61,2	<u>83,2</u> 4,1	<u>13,0</u> 1,1	<u>2132,9</u> 60,1	<u>13,9</u> 0,3	<u>366,0</u> 6,0	He обн.	<u>4014,5</u> 132,8	7,0
	1486	2853–2882	"	<u>3275,3</u> 142,4	<u>177,0</u> 8,8	<u>20,0</u> 1,7	<u>4983,6</u> 140,6	<u>16,5</u> 0,3	<u>732,0</u> 12,0	"	<u>9203,0</u> 305,8	7,2
	1467	3001–3017	"	<u>1869,0</u> 80,9	<u>13,5</u> 0,7	<u>6,0</u> 0,5	<u>2046,6</u> 57,7	<u>16,5</u> 0,3	<u>1464,0</u> 24,0	<u>72,0</u> 2,4	<u>4405,6</u> 164,1	8,6
Мед-вежье	6	1194–1199	K ₂ C	<u>6808,4</u> 296,0	<u>264,1</u> 14,7	<u>119,0</u> 9,8	<u>11293,3</u> 318,5	<u>13,2</u> 0,3	<u>102,4</u> 1,7	He обн.	<u>18629,4</u> 641,0	6,9
	100	1236–1246	"	<u>6895,9</u> 299,8	<u>803,9</u> 40,1	<u>143,0</u> 11,8	<u>12436,1</u> 350,8	<u>18,1</u> 0,4	<u>31,7</u> 0,5	16,8 0,6	<u>20326,9</u> 703,3	8,3
	36	1820–1850	"	<u>6341,0</u> 275,7	<u>1021,9</u> 51,0	<u>45,0</u> 3,7	<u>11557,2</u> 326,0	<u>16,5</u> 0,3	<u>246,0</u> 4,0	He обн.	<u>19226,0</u> 660,7	7,2
	10	1195–1206	K ₂ C	<u>6690,2</u> 290,9	<u>274,1</u> 13,7	<u>102,0</u> 8,4	<u>10953,0</u> 308,9	He опр.	<u>244,0</u> 4,0	He обн.	<u>18263,2</u> 625,9	7,6

Продолжение табл. 2.1

Место- рождения	Номер сква- жины	Интервал перфора- ции, м	Воз- раст	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Σ	pH
Ямбург- ское	18	1240–1270	"	<u>5200,5</u> 226,1	<u>246,0</u> 12,3	<u>78,0</u> 6,4	<u>8509,0</u> 240,0	He опр.	<u>268,0</u> 4,4	<u>12,0</u> 0,4	<u>14313,5</u> 489,6	7,7
	135	1221–1225	"	<u>5241,5</u> 227,9	<u>174,0</u> 8,7	<u>67,0</u> 5,5	<u>8510,0</u> 240,0	<u>12,0</u> 0,3	<u>61,0</u> 1,0	<u>24,0</u> 0,8	<u>14089,5</u> 484,2	8,4
Заполя- ное	1040	1371–1386	K ₂ C	<u>5851,7</u> 254,4	<u>275,0</u> 13,7	<u>77,6</u> 6,4	<u>9581,1</u> 270,2	<u>6,6</u> 0,1	<u>292,8</u> 4,8	He обн.	<u>16108,8</u> 550,3	7,5
Бованен- ковское	65	673–678	K ₂ C	<u>3313,5</u> 144,1	<u>72,0</u> 3,6	<u>19,0</u> 1,6	<u>5035,0</u> 142,0	He опр.	<u>415,0</u> 0,8	<u>12,0</u> 0,4	<u>8866,5</u> 298,4	8,1
	69	723–726	"	<u>2742,5</u> 119,2	<u>62,0</u> 3,1	<u>11,0</u> 0,9	<u>4255,0</u> 120,0	<u>20,0</u> 0,4	<u>171,0</u> 2,8	He обн.	<u>7261,5</u> 246,5	8,0
Орен- бургское	202	1893–1903	C ₂	<u>75149,0</u> 3267,4	<u>22659,6</u> 1130,7	<u>2955,0</u> 243,1	<u>163533,5</u> 4612,7	<u>541,5</u> 11,3	<u>1049,2</u> 17,2	He обн.	<u>265886,0</u> 9282,3	7,5
	17	2013–2018	C ₂ mm	<u>72820,9</u> 3166,1	<u>11165,4</u> 557,5	<u>2184,0</u> 179,7	<u>137603,7</u> 3881,3	<u>939,0</u> 19,6	<u>128,1</u> 2,1	"	<u>224839,9</u> 7805,9	7,6
	302	2344–2360	C ₁ or	<u>96491,3</u> 3760,5	<u>8859,5</u> 442,1	<u>1674,0</u> 137,7	<u>153040,0</u> 4316,7	<u>887,2</u> 18,5	<u>311,1</u> 5,1	"	<u>251262,3</u> 8680,5	7,0
Астра- ханское	623	4071	C ₂ b	<u>30767,3</u> 1337,7	<u>637,5</u> 31,8	<u>411,8</u> 33,9	<u>48452,7</u> 1366,8	<u>567,9</u> 11,8	<u>1573,8</u> 25,8	<u>276,0</u> 9,2	<u>83087,0</u> 2827,2	7,5
	97		"	<u>56861,7</u> 2472,3	<u>1178,8</u> 58,8	<u>358,0</u> 29,5	<u>89513,1</u> 2524,8	<u>440,3</u> 9,2	<u>1372,5</u> 22,5	<u>120,0</u> 4,0	<u>150013,7</u> 5121,0	8,6

точностью позволили бы проводить диагностику вод, выносимых эксплуатационными скважинами в составе газожидкостного флюида, для чего требуется проводить как можно более полное определение компонентного состава, хотя бы в отдельных наиболее представительных пробах.

Приводим некоторые сведения об общем составе подземных вод крупнейших месторождений России (табл. 2.1), что позволит читателям понять с водами каких составов аналитику предстоит иметь дело на предприятиях газовой отрасли.

В табл. 2.2 показан состав микрокомпонентов подземных вод газовых месторождений.

Концентрирование микроэлементов связано с углеводород-

Таблица 2.2

Содержание микроэлементов в подземных водах газовых и газоконденсатных месторождений (мг/дм³)

Элемент	Символ	Месторождение				
		Медвежье, К ₂ C	Уренгойское, К ₂ C	Уренгойское, К ₁ V	Оренбургское, P ₁ C	Астраханское, C ₂ B
Бром	Br ⁻	38–67	37–67	4–18	375–565	120–150
Йод	I ⁻	12–26	12–20	5–12	6–12	15–20
Фтор	F ⁻	0,4–1,06	0,4–1,9	0,8–5,5	3,6–7,3	–
Аммоний	NH ₄ ⁺	9–40	10–40	2–12	200–300	200–375
Окись кремния	SiO ₂	2–3	0–4	2–18	–	–
Бор	B ³⁺	4–11	4–18	1–7	50–100	50–120
Калий	K ⁺	22–74	31–52	3–6	1300–1800	350–550
Литий	Li ⁺	0,2–2	0–1	0,1–0,8	7–15	23–50
Рубидий	Rb ⁺	0,05–0,3	0–0,1	0–0,3	1–6	–
Стронций	Sr ²⁺	18–75	32–120	5–17	168–450	91–160
Барий	Ba ²⁺	0–21	0–17	0–14	7,3	5–20
Кадмий	Cd	0,01–0,3	0,03–0,05	0–0,05	–	0,03–0,2
Свинец	Pb	0–0,6	0–0,3	0–0,1	1,5	0–0,8
Цинк	Zn	0,1–2,2	0,1–4,3	0–5	–	0,1–1,0
Медь	Cu	0–0,3	0–0,1	0–0,1	2	0–0,7
Кобальт	Co	0,01	0–0,1	0–0,02	0,3	0–0,1
Никель	Ni	0,02–0,03	0–1,2	0,02–0,08	0,8	0–0,2
Хром	Cr	0–0,02	0–0,45	0–0,6	2	0–0,1
Олово	Sn	–	–	–	–	0,3–0,8
Висмут	Bi	0–0,01	0,01–0,06	0,01–0,6	0,1	0,2–0,4
Ванадий	V	0–0,1	0–0,15	0–0,55	2,6	0–1,5
Серебро	Ag	0–0,2	0–0,2	0–0,03	0,1	0–0,06
Алюминий	Al	5	1–7	–	–	0,03–0,8
Молибден	Mo	0	0	0–0,003	–	0–0,3
Марганец	Mn	0,5	1–4	0–6	–	0,2–0,8
Титан	Ti	Следы	0–1	–	–	Следы
Галлий	Ga	0,06	Следы	–	–	–
Марганец	Mn	0–2	0–5	0–5	6,0	0,01–5,0
Бензол		0,002–0,03	0,003–0,02	0–1,3	0,02–1,8	0–1,1
Фенол		0,6–1,0	0,6–1,3	0,3–1,2	–	0,02–0,05
Нафтоновые кислоты		4–6	2–5	4–8	1,0–3,1	6–29

ными залежами и падает при удалении от залежи. Обогащение подземных вод залежи микрокомпонентами вызвано формированием устойчивых органоминеральных комплексов. Повышенное содержание в пластовой воде летучих элементов, таких как йод, бром, бор, мышьяк, ртуть, связано со свойством этих элементов перемещаться вместе с газом, поэтому присутствие их отмечено в составе газовой фазы.

Кроме того, при разложении органического вещества генерируются агрессивные органические кислоты, которые способствуют разложению минералов. Восстановительная обстановка, невысокая величина рН, наличие органических кислот в водах газовых и газоконденсатных месторождений являются благоприятными факторами для накопления элементов в водах.

Конденсационные воды

Конденсационные воды подчиняются законам термодинамики, так как находятся в парообразном состоянии и выпадают из водяного пара, содержащегося в газе залежи при изменении термобарических условий в процессе разработки. Поэтому состав конденсационных вод устанавливается в процессе эксплуатации залежи. Отмечено, что состав конденсационных вод, полученных из одной скважины, может меняться за короткие промежутки времени в результате изменений условий отбора, отработки скважины, скорости и температуры конденсирования влаги, а также зависят от точности применяемых аналитических методик определения. В целом, состав конденсационных вод газовых месторождений довольно однороден, что объясняется сходными условиями образования этих вод на разных промыслах.

Воды, выделенные в группу конденсационных – ультрапресные с минерализацией до 1 г/дм³, которые по своему генетическому типу относятся к карбонатно-натриевым или, реже, хлоридно-кальциевым. Причем хлоридно-кальциевый тип конденсационной воды зачастую формируется в результате метаморфизации воды при ее разгазировании в поверхностных условиях либо под влиянием пластовых вод, когда они подошли к скважине при обводнении залежи. Среди анионов абсолютным преобладанием пользуется бикарбонатный ион, за ним следует хлоридный и сульфатный, среди катионов доминирует ион натрия. Характерно также присутствие кальция, магния, калия, аммония и кремния.

Анализ состава конденсационных вод показал присутствие в них практически всех микрокомпонентов, которые определе-

ны в пластовых водах (табл. 2.3). Причем относительные к хлору концентрации микрокомпонентов указывают на обогащение конденсационных вод относительно пластовых, что связано со следующими факторами:

при конденсации вод из паро-газовой смеси в них, прежде всего, растворяются агрессивные кислые газы (CO_2 , H_2S , O_2), а также летучие компоненты (Br_2 , I_2 , NH_3 , Hg , As и др.), которые вместе с газом присутствуют в составе газовой фазы, а при конденсации переходят в ионную форму;

при взаимодействии активных конденсационных вод с породами, слагающими месторождение, эти воды обогащаются ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и др.; обогащение вод ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} может произойти также при растворении карбонатного цемента скважин;

в конденсационные воды переходят значительные количества микрокомпонентов, источниками которых являются газы или породы месторождения, а также металл и цемент скважин, корродирующие под влиянием активных конденсационных вод;

Таблица 2.3

Содержание микрокомпонентов в конденсационных водах газовых месторождений, мг/дм³

Элемент	Месторождение			
	Медвежье	Уренгойское		Оренбургское
	Газовое		Газоконденсатное	
Br	0,3–1,6	0,5–0,8	0,3–2,0	2–6
J	0,0–0,4	Сл.*–0,05	Сл.–0,9	0–0,3
F	0,0–1,9	0,0–0,7		
NH_4	0,4–10,5	1,6–10,5	0,4–11	
SiO_2	0,03–0,6	0,02–0,4	0,03–0,6	
B	2,1–4,3	1,8–4,3	0,9–6,5	0,3
K	0,3–10,8	0,9–6,8	0,6–7,6	0,3–8,0
Li	0,0–0,3	0,0–0,05	0,03–0,1	0,01
Rb	0,0–0,3	0,0	0,0–0,03	
Sr	0,0–4,5	0,0–0,8	0,0–2,5	0,3
Ba	0,0–4,7	0,0–2,4	0,0–2,4	0,02
Cd			0,01–0,5	
Pb	0,0	0,0	0,02–0,2	0,004
Zn	0,0–0,3	0,0–0,1	0,2–0,8	0,04
Cu	0,0	0,0–0,1	0,0–0,4	0,01
Mn	0,0–0,01	0,05–0,3	0,2–5,5	0,01
Fe	0,05–0,6			
Cr	0,0–0,7	0,06	0,5	0,002
Bi	0,0–0,2			
Ag	0,0	0,0	0,0	0,00004
Hg	0,0–0,004			0,002

* Сл. – следы.

конденсационные воды содержат широкую гамму органических компонентов, в том числе органических кислот, что повышает их агрессивность по отношению к вмещающим породам месторождения, а также к самим скважинам и различным коммуникациям.

Технические жидкости

Известно, что процесс добычи газа сопровождается закачкой в эксплуатационные скважины технических жидкостей различного состава с различным целевым назначением (хлористый кальций, метанол, диэтиленгликоль, ингибиторы коррозии, буровые растворы, кислоты, ПАВы и пр.). Характерно, что все эти жидкости обнаруживаются в составе вод, выносимых эксплуатационными скважинами вместе с газом в процессе разработки месторождений.

Взаимодействие пластовых и конденсационных вод с техническими растворами часто приводит к изменению их химического состава, увеличению минерализации, появлению дополнительных ионов и пр.

Воды, выносимые эксплуатационными скважинами в процессе разработки месторождения и поступающие на анализ в лабораторию, наиболее часто представлены смесями перечисленных трех типов вод в разных соотношениях.

Сточные воды

Сточные воды предприятий газовой промышленности – это жидкие отходы, образующиеся в процессе производственной деятельности и хозяйственно-бытового функционирования предприятий.

Они представляют собой воду с примесью (иногда довольно значительной по объему) растворенных и нерастворенных (взвешенных) жидких, твердых и газообразных веществ. По условиям образования стоки подразделяются на хозяйственно-бытовые, ливневые (дождевые), производственные, попутные пластовые (подтоварные) воды, строительные рассолы.

Хозяйственно-бытовые сточные воды образуются на всех предприятиях и населенных пунктах в процессе жизнеобеспечения людей. Они характеризуются стабильностью объемов, относительной выдержанностью химического состава и физических свойств. В основе своей они представляют маломинерализованную воду, используемую для хозяйственно-питьевого водоснабжения, загрязненную преимущественно органическими веществами.

Ливневые (дождевые) стоки имеют сезонный характер образования, большую неравномерность объемов во времени, в основе своей представляют маломинерализованную воду атмосферного происхождения, загрязненную твердыми взвешенными частицами почв и грунтов, органическими и минеральными веществами, смываемыми с поверхности земли.

Производственные сточные воды образуются на всех предприятиях в процессе технологического цикла их эксплуатации и характеризуются относительной стабильностью объемов во времени, большим разнообразием химического состава, зачастую повышенной и высокой общей минерализацией, высокой загрязненностью нефтепродуктами и химреагентами.

Попутные воды образуются на газодобывающих предприятиях и являются водной частью жидкостной фазы продукции эксплуатационных скважин, поступающей вместе с газом, углеводородным конденсатом и нефтью и отделяющейся от них в процессе сепарации. Попутные пластовые воды представляют собой сложную смесь, в состав которой входят в различных соотношениях конденсационная вода, остаточная порово-капиллярная вода, присутствующая в порах продуктивного пласта-коллектора, фильтрат бурового раствора, технические жидкости, закачиваемые в скважины в процессе их эксплуатации, ремонта и интенсификации притока газа, пластовая подошвенная, контурная и законтурная вода водонапорной системы, подстилающей и оконтуривающей разрабатываемую залежь, изредка “чужая” пластовая вода из выше- или ниже-лежащих по отношению к разрабатываемой залежи водоносных пластов.

Как правило, объем пластовой воды увеличивается с увеличением добычи газа и времени разработки месторождения.

Таким образом, общая минерализация попутных вод увеличивается от малой солености (менее 1 г/дм³) для периода, когда в их составе преобладает конденсационная вода, до высокой минерализации, когда в их составе присутствует большая доля пластовой воды. Попутные воды содержат в повышенном количестве широкий спектр токсичных природных и привнесенных компонентов.

Строительные рассолы образуются в результате размыва технической водой подземных емкостей в толще каменной соли при строительстве подземных хранилищ для жидких и сжиженных продуктов. География их ограничена районами развития соляных толщ. В качестве технической воды для размыва, как правило, используются прошедшие предварительную под-

готовку хозяйственно-бытовые, ливневые и производственные стоки.

На газодобывающих предприятиях попутные пластовые воды и производственные стоки не поддаются современным методам очистки по причине высокого солесодержания, частично имеющего пластовое, природное происхождение, большого разнообразия минеральных и органических веществ. Особая токсичность свойственна промстокам на месторождениях сероводородсодержащего газа, которые в большом количестве содержат растворенный сероводород, гидросульфид- и сульфид-ионы. Обезвреживание промстоков газодобывающих предприятий на таких месторождениях должно осуществляться путем подземного захоронения.

Газоперерабатывающие заводы характеризуются большим разнообразием химического состава и физических свойств производственных стоков. Наибольшей токсичностью обладают стоки заводов по переработке сероводородсодержащих газов. Вместе с газом и углеводородным конденсатом на заводы поступает определенная часть попутной пластовой воды, не удаленная из продукции на газопромислах. В результате заводские стоки обладают повышенным солесодержанием и дополнительно загрязнены широким спектром минеральных и органических реагентов, применяемых в технологии переработки газа.

Для получения физико-химической характеристики стоков выполняется их анализ, на основании которого формируется заключение о соответствии сточных вод ОСТ 39-225 и обоснование целесообразности обезвреживания их в поверхностных условиях в экологическом и экономическом аспектах.

Сточные воды характеризуются многообразием химического состава, часто загрязнены нефтепродуктами и химреагентами (диэтиленгликоль, метанол, ингибиторы). Даже при самой совершенной технологии очистки в них остаются токсичные компоненты и поэтому захоронение в глубоководные горизонты является самым распространенным и оптимальным вариантом их обезвреживания. Использование установок биологической очистки стоков от органических компонентов технологически и экономически не оправдано и малоэффективно.

Основными показателями, пригодными для закачки промстоков, являются:

содержание механических примесей не должно превышать 300 мг/дм³;

содержание нефтепродуктов не должно превышать 150 мг/дм³;

содержание диэтиленгликоля (ДЭГ) не должно превышать 1 г/дм^3 ;
содержание метанола не должно превышать 40 г/дм^3 ;
содержание окисного железа не должно превышать 3 мг/дм^3 ;
содержание сероводорода не более 15 мг/дм^3 ;
стоки не должны быть агрессивными; при коррозионной активности стоков более $0,2 \text{ мм/год}$ необходимо предусмотреть мероприятия по антикоррозионной защите трубопроводов и оборудования;
содержание растворенного кислорода не должно превышать $0,5 \text{ мг/дм}^3$;
набухаемость глин в стоке не должна быть выше ее значений в пластовой воде;
промстоки должны быть совместимы с пластовой водой и породой по основным осадкообразователям (CaCO_3 , CaSO_4); в результате их образования допускается снижение фильтрационной характеристики пласта на 20% ;
необходимо учитывать роль сульфатвосстанавливающих бактерий, для чего стоки перед закачкой следует проверять на присутствие в них ионов сульфидов (тестовое определение); образование ионов сульфидов из имеющихся в стоках сульфатов в результате сульфатредукции может привести к локальному развитию процессов биокоррозии.

Поверхностные воды

В районах проведения геологоразведочных работ, на территориях массивированной добычи газа и ПХГ проблема сохранения окружающей среды заключается в сохранении естественного режима пресных вод – основного источника жизни на территории не только самих промышленных объектов, но и большого ареала примыкающих земель. Загрязнение пресных вод может проявляться в увеличении их минерализации, повышении концентраций компонентов, появлении микроорганизмов и т.д.

Основной причиной загрязнения подземными и техногенными водами является нарушение сплошности осадочного чехла в результате техногенных факторов – некачественного цементации, разрушения цементного камня, возможной деформации скважин в условиях интенсивного отбора пластовых флюидов в больших объемах и, наконец, просто нарушений технологической дисциплины. Поэтому для прогноза экологического состояния территории важное значение имеет изуче-

ние микрокомпонентного состава пластовых флюидов, в том числе ртути, радионуклидов, тяжелых металлов. Пластовые воды могут явиться опасным источником загрязнения окружающей среды, так как эти элементы выносятся на поверхность в процессе бурения и эксплуатации скважин и могут попадать в поверхностные и питьевые горизонты.

Питьевые воды

Питьевые воды не являются объектом исследования производственных лабораторий ОАО “Газпром”. Считаю необходимым привести здесь таблицу основных нормативных показателей качества питьевой воды – ПДК (табл. 2.4).

В настоящее время документы различного уровня регламентируют 1500 загрязнителей. Это малая часть от всего потенциального количества загрязняющих компонентов, характерных для производственной и хозяйственной деятельности ОАО “Газпром”.

Таблица 2.4

Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) материалов и химреагентов в воде водных объектов рыбохозяйственного, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения¹

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	
Акрилонитрил C_3H_3N	Токс.	0,010	—	3
Акриламид	Токс.	0,350	—	2
	С.-т.	—	0,01	2
Алюминий (Al^{3+})	Токс.	0,040	—	2
	С.-т.	—	0,50	2
Акриловая кислота $CH_2=CHCO_2H$	Токс.	0,0025	—	2
Ацетон	Токс.	0,050	—	3
	Сан.	—	2,20	3
Барий (Ba^{2+})	Токс.	1,300	—	2
	С.-т.	—	0,10	2
Бария сульфат	Токс.	2,000	—	2
Бензол	Токс.	0,500	—	2
Бензин	—	—	0,10	3
Бериллий	Орг. запах	0,0003	—	1
	Токс.	—	—	1
	С.-т.	—	0,0002	1

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	
Буровой раствор ² , отработанный на Бованенковском месторождении (состав: ДКС – экстендер – 0,004 %, КМЦ – 0,3 %, НТФ – 0,02 %, тринатрийфосфат – 0,15 %, триполифосфат натрия – 0,01 %)	Токс.	1,250	–	4
Буровой раствор № 1 полимерный (состав: бентоглинопорошок – 4,0 %, акриловый полимер (ГПАА) – 0,3 %, хлорное железо – 0,013 %, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ-700) – 0,12 %, хлорид калия – 0,5 %, вода пресная). Для месторождений ПО “Ухтанефтегазгеология”	Токс.	50,000	–	4
Буровой раствор № 2 полимерный (состав: бентоглинопорошок – 6,0 %, акриловый полимер (ГПАА) – 0,4 %, гипан сухой – 0,2 %, смазка графитовая – 0,4 %, гипс – 0,2 %, вода пресная). Для месторождений ПО “Ухтанефтегазгеология”	С.-т.	100,000	–	4
Буровой раствор № 3 – гель гуматный (состав: углещелочной реагент – 4,0 %, хлорид кальция – 0,8 %, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ-700) – 0,1 %, графит – 0,4 %, бентоглинопорошок – 5,0 %, вода пресная). Для месторождений ПО “Ухтанефтегазгеология”	Токс.	50,000	–	4

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	
Буровой раствор ТУ 6-01-166-84 (основные компоненты: гидролизированный полиакрилонитрил, гидролизированный полиакриламид, эмульгатор)	С.-т.	5,000	–	3
ВНХ-Л-20 (диморфолинфенилметан – ингибитор коррозии)	Токс.	0,160	–	4
Гидрохинон	Токс.	0,001	–	4
ГКЖ-11 (раствор моносодовой соли метилсилантриола)	Орг.	–	0,20	–
Гуминовые кислоты для воды водоемов умеренной и высокой жесткости:	С.-т.	1,000	–	3
растворимые легкие фракции	Орг. запах	–	2,00	–
общее содержание, включая тяжелые фракции	С.-т.	2,000	–	–
Диспергент ДН-75 (эмульгатор пленочной нефти; оксифос – 20 % и дипрексамин 157–80 %)	С.-т.	3,700	–	–
ДК-дрилл (сополимер акриламида и 75 % натриевой соли акриловой кислоты)	Токс.	0,150	–	3
Диоксин ОДУ	Орг. пена	–	0,10	4
Железо общее (включая хлорное)	Токс.	0,0001	–	–
Ингибиторы коррозии:	С.-т.	–	0,000035	1
ИКБ-4АФ	Токс.	0,100	–	–
ИКБ-2-2	Орг. цвет	–	0,30	3
ИКБ-4 с ОП-7	Сан.	0,300	–	–
ИКБ-6-2	Токс.	0,005	–	–
ИКБ-8	Токс.	0,020	–	3
ИКН-4	С.-т.	0,0001	–	–
Кадмий (Cd ²⁺)	Токс.	0,010	–	3
Калий (K ⁺)	Токс.	0,050	–	3
	Токс.	0,005	–	2
	С.-т.	–	0,001	2
	С.-т.	50,000	–	–

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозяйственно-культурно-бытового назначения	
Калий (K ⁺) для ультрапресных вод с минерализацией до 100 мг/л	Токс.	10,000	—	—
Кальций (Ca ²⁺)	С.-т.	180,00	—	4
Кальция фосфат (по PO ₄)	Сан.	3,500	—	4
Канифоль солевая	Токс.	0,010	—	4
Карбамидная смола КС-35, ТУ-6-05-011-18-77	Токс.	5,000	—	4
Карбамидная смола (мочевиноформальдегидная) ОДУ	Орг. привкус	—	1,50	4
Карбоксилметилцеллюлоза КМЦ-500	Токс.	12,0	—	—
Кобальт (Co ²⁺)	Сан.	—	5,00	3
КССБ (компонент бурового раствора)	Токс.	0,010	—	2
Лакрис-20, марка А	С.-т.	—	0,10	2
	Токс.	—	12 при 10–13 %	4
Лакрис-20, марка Б	Токс.	0,050	—	4
	Орг. пена	—	2,00	4
Латекс БС-85М	Токс.	0,010	—	4
Латекс ЛМФ	Орг. пена	—	2,00	4
Латекс СКН-40 бутаннитрильный	Токс.	0,050	—	3
Магний (Mg ²⁺)	Токс.	—	6,00	4
Марганец двухвалентный (ион)	Токс.	0,100	—	4
Масло легкое (талловое), ТУ 81-05-100-70	Орг. цвет	—	0,10	3
Масло сояровое	Токс.	0,100	—	4
Медь (Cu ²⁺)	Токс.	0,010	—	3
	Токс.	0,001	—	3
Метанол	Орг. привкус	—	1,00	3
Метас (сополимер метакриловой кислоты и метакриламида)	С.-т.	0,100	—	4
Мочевиноформальдегидная смола КА-11, ТУ 6-05-1375-75	С.-т.	—	5,00	2
Мочевиноформальдегидная смола МФ-17	Токс.	0,100	—	4
Натрий (Na ⁺)	Токс.	1,500	—	4
	С.-т.	120,00	—	2
	С.-т.	—	200,00	2

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозяйственно-культурно-бытового назначения	
Натрий стеарат	Токс.	0,200	—	2
Натрий фосфорнокислый трехзамещенный (по PO_4)	Общ.	—	3,50	4
Нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном состоянии	Рыбхоз	0,050	—	3
Нефть прочая	Токс.	—	0,05	3
Орг.пл.	Орг.пл.	—	0,30	4
Нитрат-ион (NO_3^-)	С.-т.	40 (при	—	3
	С.-т.	9,1 мг/л N)	45,00	3
Нитрат-ион (NO_4^-)	Токс.	0,08 (при	—	3
	С.-т.	0,02 мг/л N)	3,3	2
Нитрометилфосфоновая кислота (НТФ)	С.-т.	0,050	—	3
Окзил	Токс.	6,000	—	4
ОП-7	Токс.	0,300	—	4
	Орг. пена	—	0,10	4
ОП-10 (СПАВ)	Токс.	0,500	—	4
	Орг. пена	—	0,10	4
Полиакриламид АК-618	Токс.	0,040	—	4
Полиакриламид (ПЛАА), ТУ 6-01-1049-81	Токс.	0,800	—	—
	С.-т.	—	2,00	2
Резорцин	Токс.	0,004	—	3
	Сан.	—	0,10	4
Ртуть (Hg^{2+})	Токс.	Отсутствие	—	1
	С.-т.	—	0,0005	1
Сайдрил	Токс.	0,001	—	—
Сайпан	Токс.	0,001	—	—
Свинец (Pb^{2+})	Токс.	0,100	—	2
	С.-т.	—	0,03	2
Сера элементарная	Токс.	10,000	—	4
Сероуглерод	Токс.	1,000	—	4
	Орг. запах	—	1,00	4
СПНХ-7214Р	Токс.	0,010	—	3
СПНХ-7215М	Токс.	0,010	—	3
Силикат калия	Токс.	2,000	—	2
Силикат калия, силикат натрия (по SiO_2)	Токс.	2,000	—	2
	С.-т.	—	30,0	2
Сополимер М-14ВВ, ТУ 6-01-1040-76	Токс.	0,050	—	4
	С.-т.	—	10,0	2
Сополимер метакрилата с бутилакрилатом и метакриловой кислотой, ТУ-ОП6-01-8-70-83	Сан.	2,000	—	4

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозяйственно-культурно-бытового назначения	
Сульфат-ион	Токс.	3,5 г/л при 12–18 %	–	4
Сульфаты (анион)	С.-т.	100,00	–	4
Сульфаты (по SO ₄)	Орг. привкус	–	500,00	4
Сульфатное мыло, ТУ 81-05-118–71	Токс.	0,100	–	4
Сульфат-ион (SO ₃ ²⁻)	Токс.	1,900	–	3
Сульфаноламп-1	Токс.	0,200	–	3
Сульфаноламп-3	Орг.пена	–	0,50	3
	Токс.	0,100	–	3
Сульфаноламп-хлорный	Орг.пена	–	0,50	3
	Токс.	0,100	–	–
Сульфид (S ²⁻)	Токс.	Отсутствие	–	3
	Сан.	–	Отсутствие	3
Толуол	Орг.запах	0,500	0,50	4
Торфяная крошка	С.-т.	57 (в пересчете на сухое вещество)	–	–
Т-66, ВТУ № 02-68, флокулянт	С.-т.	–	0,20	2
Т-80, ТУ 38-103429–80	С.-т.	–	0,20	2
Фенолы	Рыбхоз.	0,001	–	4
Фосфор элементарный	Орг. запах	–	0,001	4
	Токс.	Отсутствие	–	1
Хлор свободный Cl ₂ (хлор активный)	С.-т.	–	0,0001	1
	Токс.	Отсутствие	–	3
Хлор-ион	С.-т.	–	Отсутствие	3
	Токс.	11,9 г/л при 12–18 %	–	4
Хлориды (по Cl)	Орг. привкус	–	350,0	4
Хром (по Cr ⁺⁶)	С.-т.	0,020	0,05	3
Хром (по Cr ⁺³)	Сан.	0,500	0,50	3
Хромово-калиевые квасцы	Токс.	0,010	–	3
Цинк (Zn ²⁺)	Токс.	0,010	–	3
Декстрин (смесь полисахаридов)	Сан.	–	1,00	3
	Орг.	1,000	350,0	3
Метилметакрилат	Токс.	0,001	–	2
На-карбоксиметилцеллюлоза	С.-т.	20,000	–	3
Полиэтиленоксид	Токс.	10,000	–	3
Превоцел NG-12	С.-т.	0,500	–	4
Превоцел NCE 10/16 (ингибитор)	Токс.	0,050	–	4

Продолжение табл. 2.4

Вещество	Лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)	Значения ПДК или ОБУВ, мг/л		Класс опасности
		Водные объекты рыбохозяйственного назначения	Водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	
Сополимер марки “Метакрил-90” Сополимер-1 (алкилированный сополимер диэтиламиноэтилметакрилата и метакриламида) Триэтанолламин, трис-β-гидроксилэтиламин)	Токс.	0,100	–	2
	Токс.	0,050	–	3
	Токс.	0,100	–	4
¹ Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше на месторождениях углеводородов поликомпонентного состава, в том числе сероводородсодержащих, РД 51-1-96, Российское акционерное общество “Газпром”, М., 1998. ² В случае использования данных буровых растворов на скважинах других месторождений должны быть проведены дополнительные исследования с учетом присутствия в выбуренных породах веществ, свойственных этому месторождению. <i>Примечания.</i> 1. Лимитирующий признак вредности, по которому установлена ПДК (графа 3): “Токс.” – токсикологический; “С.-т.” – санитарно-токсикологический; “Сан.” – санитарный; “Рыбхоз” – рыбохозяйственный; “Орг.” – органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды. 2. Основанием для составления таблицы послужили издания: Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Минздрав СССР. – 1988. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: Минрыбхоз СССР. – 1990. Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на нефть и газ на суше. РД 39-133-94. – М.: Минтопэнерго РФ (НПО “Буровая техника”). – 1994.				

Величины ПДК “разработаны” для условного химического загрязнителя, в то время как в реальных объектах экологического контроля эти соединения находятся в связанном или переходном состоянии, принимают участие в процессах жизнедеятельности.

К сожалению, во всех документах, устанавливающих ПДК, отсутствуют необходимые нормы погрешности при определении соответствующих показателей, а также не существует

никакой привязки к номенклатуре выпускаемых приборов и возможностям приборного обеспечения в определении нормируемого значения ПДК.

Расчетную величину общей токсичности A (ед. ПДК/дм³) определяют как сумму значений токсичности каждого компонента по формуле

$$A = C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_i/\text{ПДК}_i,$$

где C_i – массовая концентрация компонента, мг/дм³; ПДК_i – предельно допустимая концентрация компонента в воде, мг/дм³.

Следует иметь в виду, что формула не отражает синергизма при взаимодействии разных токсикантов. Так, металлоорганические соединения ряда тяжелых металлов на порядок токсичнее их свободных ионов, и расчет токсичности по указанной формуле дает заведомо более низкую токсичность, чем реальная.

2.3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА СОСТАВОМ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ОБЪЕКТАХ ОАО “ГАЗПРОМ”

В техногенной газовой гидрогеохимии остро стоит проблема моделирования состава подземных вод, которые учитывают геохимические взаимодействия, происходящие при движении подземных вод (обводнении месторождения) на поверхность земли. Существующие методы базируются на использовании законов термодинамики и физикохимии. Основой достоверного прогноза содержания компонентного состава подземных вод является проведение расчета прогнозного состава, который должен быть адекватным реальным природным процессам, происходящих при разработке газовой залежи.

Хорошо разработанный аппарат термодинамических расчетов, в основе которого лежат постулаты Гиббса позволяет дать формализованное описание всех конкурирующих процессов, которые протекают в подземных водах, в том числе по мере их поступления из недр на поверхность Земли. Такая программа разработана на кафедре геохимии геологического факультета МГУ (Ю.В. Шваров). По своей методической сущности она основана на константах равновесия химических реакций.

Термодинамическая задача, позволяющая моделировать состав подземных вод газовых месторождений на основе лабора-

торных анализов подземных вод и газов с учетом изменения термобарических условий при разработке месторождения, реализована для газовых месторождений севера Тюменской области (Уренгойское, Медвежье, Ямбургское) и Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ) совместно с А.Ю. Бычковым (1998–1999 гг.) (рис. 2.1). В расчетах, помимо состава подземной воды, учитывались такие минералы, как кальцит, ангидрит, газы H_2S и CO_2 , значения pH и Eh, температура и давление в залежи и т.д.

Из современной гидрогеохимии подземных вод (С.Р. Крайнов, 1992 г.) следует, что для расчета реального состава под-

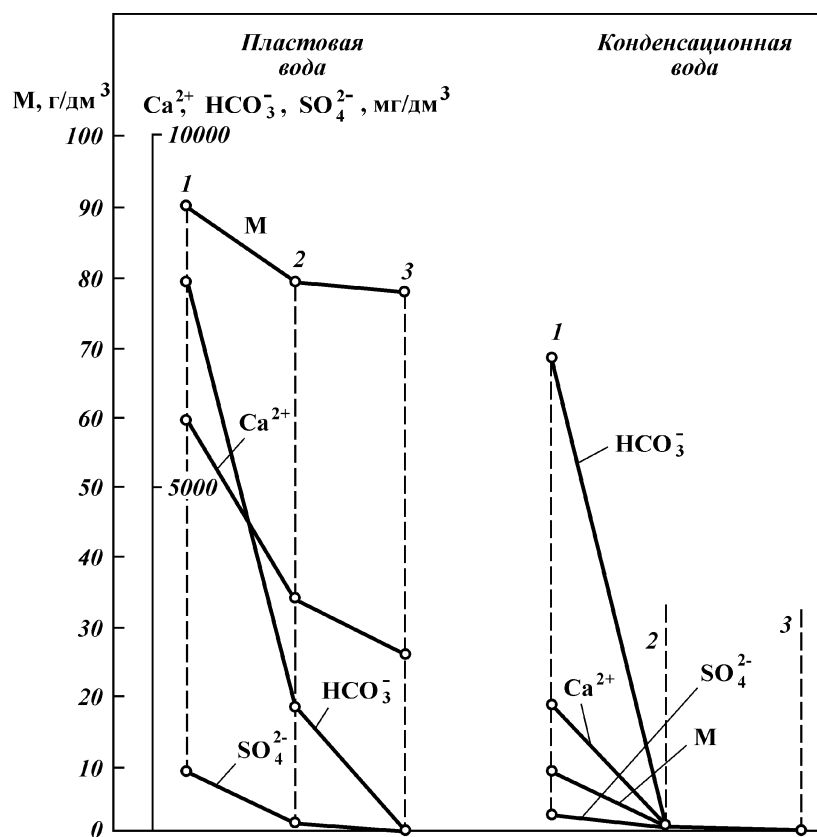


Рис. 2.1. Диаграмма изменения состава жидкостей в пластовых (1), поверхностных (2) и условиях полного разгазирования (3) на АГКМ (М – минерализация)

земных вод в залежи необходимо учитывать следующие положения:

1. Изменение термобарических условий при разработке месторождений, приводят к нарушению естественных физико-химических равновесий в системе “газ – подземная вода – порода”, вследствие чего наблюдаются изменения геохимической среды, в первую очередь, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний подземных вод, что приводит к соответственным изменениям концентраций химических элементов.

2. Все вещества по отношению к изменению термобарических условий подразделяются на консервативные и неконсервативные. Первые практически не реагируют на изменение термобарических условий и сохраняются в первоначальной концентрации. К таким веществам относятся хлор, бром, йод, калий, натрий, литий, рубидий, аммоний, нитраты и др. Неконсервативные вещества активно участвуют в гомогенных и гетерогенных взаимодействиях (кальций, магний, барий, стронций, бикарбонаты, карбонаты, сульфаты, тяжелые металлы и др.), происходящих при изменении условий нахождения вод.

3. Формы существования химических элементов в природных водах весьма многообразны.

Растворенные вещества можно разделить на простые недиссоциированные формы и сложные комплексные соединения. К простым относятся такие формы, составляющие которых не могут существовать в растворе отдельно. Среди простых форм выделяют положительно заряженные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.), отрицательно заряженные анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- и др.) и нейтральные недиссоциирующие молекулы (CH_4 , CO_2 , NH_3 , O_2 и пр.).

Комплексные соединения – это формы, образованные ассоциацией нескольких простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. Чем выше минерализация пробы, тем большее значение имеет в этих водах процесс комплексообразования. Причем система комплексообразования неустойчива и ионы могут переходить из простых соединений в сложные и обратно.

О содержании элементов в подземных водах нельзя судить, игнорируя существование многочисленных комплексных соединений этих элементов. Это приводит к значительным химико-аналитическим неточностям, так как многие методы анализа, в том числе основные методы “мокрой” химии (титриметрия, колориметрия, ионометрия), разработаны только на опреде-

Таблица 2.5

УРЕНГОЙСКОЕ ГКМ

Ионный состав жидкостей, отобранных из эксплуатационных скважин (сеноманского комплекса)

Номер сква- жины	рН	Ионный состав, мг/дм ³ /мг-экв/дм ³								CaCO ₃ , мг/1 дм ^{3*}
		Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Σ солей	
Пластовые воды										
201	7,7	7590/250	177/9	59/5	9242/261	49/1	122/2	н.о.	15399/527	53
	6,4	5753/250	198/10	48/4	9243/261	23/0,5	170/3	н.о.	15435/528	
202	8,6	6893/300	196/10	72/6	11092/313	15/0,3	92/2	22/1	18382/631	36
	6,3	6917/301	210/11	72/6	11,92/312	8/0,2	250/4	н.о.	18549,634	
407	7,9	6189/269	136/7	68/6	9869/278	Не опр.	190/3	н.о.	16452/563	1156
	6,5	6189/269	368/18	68/6	9243/261	Не опр.	1973/32	н.о.	17841/586	
Конденсационные воды										
410	7,0	57/2	6/0,3	0,7/0,1	30/1	8/0,2	112/2	н.о.	214/6	876
	6,4	60/3	181/9	0,7/0,1	30/1	8/0,2	653/11	н.о.	933/23	
Смесь пластовой воды с хлористым кальцием										
131	5,0	6390/278	1563/78	94/4	12567/355	Не опр.	329/5	н.о.	20898/720	274
	6,1	6389/278	1618/81	49/4	12567/355	Не опр.	494/8	н.о.	21117/725	
* Количество CaCO ₃ , мг, выпадающее в пласте из 1 дм ³ раствора.										
Примечание. Первая строка – лабораторные определения, вторая – пластовые условия.										

ленные, обычно простые (ионные) формы и, следовательно, часть элементов, связанная в комплексы, остается необнаруженной. При изменении условий нахождения пробы, например, при подъеме на поверхность Земли и разгазировании, изменении величин рН и Еh происходит переход комплексных форм из одного состояния в другое, вследствие чего возможны ошибки при интерпретации анализов. Например, практика показала, что определение концентрации таких “популярных” компонентов, как кальций (магний), выполненные методами классического титрования (определяется ионная форма), и спектроскопии (определяется сумма ионных и комплексных форм) показывают значительное расхождение в результатах, причем оно тем больше, чем выше минерализации определяемых компонентов.

Таблицы 2.5, 2.6 содержат составы пластовых вод месторождений, полученные на основании лабораторных анализов и приведенные к пластовым условиям для Уренгойского и Астраханского газоконденсатных месторождений. Чем выше минерализация исследуемых пластовых вод, тем больше разница между содержанием элементов в пластовых и поверхностных условиях. Нарушение равновесного состояния залежи с окружающей средой при разработке, и подъеме проб на поверхность Земли приводит к разгазированию воды и, как следствие, выпадению из раствора определенных компонентов состава.

Таблица 2.6

АСТРАХАНСКОЕ ГКМ

**Ионный состав пластовых вод, выносимых эксплуатационными скважинами
в пластовых и поверхностных условиях, мг/дм³**

Ком- понент	Номер скважины							
	76		97		103		253	
	пласт.	поверх.	пласт.	поверх.	пласт.	поверх.	пласт.	поверх.
Na ⁺	27644	27529	56862	56769	27379	27381	22864	22801
Ca ²⁺	5300	1729	4473	1179	5768	3438	4120	786
Mg ²⁺	410	408	358	358	418	418	179	179
Cl ⁻	46150	44755	89513	89513	48199	48199	36922	36922
SO ₄ ²⁻	1500	124	1753	440	994	259	1350	66
HCO ₃ ⁻	10200	3294	9982	1373	8078	1922	8839	151
CO ₃ ²⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
Минерализация	91204	77839	162941	149632	90836	81617	74274	61904
рН	4,6	6,5	4,7	7,1	4,6	6,2	7,4	7,8

ва. На практике это приводит к развитию процессов солеотложения в пласте, скважинах и коммуникациях.

Приводим также табл. 2.7 компонентов, содержащихся в разных формах (ионных и комплексных) в условиях пласта. Еще нагляднее это видно на рис. 2.2 для АГКМ, на котором изображены основные комплексы компонентного состава пластовых вод для поверхностных и пластовых условий.

Таблица 2.7

АСТРАХАНСКОЕ ГКМ
Расчет фактического содержания различных форм компонентов
в пластовой воде, скв. 97, моль/дм³

Номер п/п	Компонент	Пластовые условия	Поверхностные условия
1	H ₂ O	8,777168×10 ⁻¹	9,169403×10 ⁻¹
2	H ⁺	2,516165×10 ⁻⁵	9,293577×10 ⁻⁸
3	OH ⁻	9,323189×10 ⁻⁸	1,956442×10 ⁻⁷
4	CO ₃ ⁻	9,607866×10 ⁻⁷	8,641510×10 ⁻⁶
5	HCO ₃ ²⁻	1,990547×10 ⁻²	2,832069×10 ⁻³
6	H ₂ CO ₃	3,289868×10 ⁻¹	2,637371×10 ⁻⁴
7	O ₂	2,563106×10 ⁻⁵⁶	6,230809×10 ⁻⁵⁵
8	H ₂	2,022187×10 ⁻⁸	7,253610×10 ⁻²⁰
9	H ₂ S	2,179232×10 ²	9,224321×10 ⁻⁴²
10	HS ⁻	1,044794×10 ⁻¹	2,344644×10 ⁻⁴¹
11	S ₂ ²⁻	2,940981×10 ⁻⁵	2,729589×10 ⁻⁷⁵
12	S ₂ O ₃ ²⁻	2,080497×10 ⁻⁴	1,150782×10 ⁻⁴⁶
13	SO ₂	1,694648×10 ⁻¹¹	3,003613×10 ⁻²⁹
14	SO ₃ ²⁻	2,210575×10 ⁻¹¹	4,458142×10 ⁻²³
15	HSO ₃ ⁻	3,618117×10 ⁻⁹	1,099701×10 ⁻²³
16	SO ₄ ²⁻	6,840756×10 ⁻³	1,943703×10 ⁻³
17	HSO ₄ ⁻	1,406421×10 ⁻⁵	2,099985×10 ⁻⁹
18	Cl ⁻	2,481976×10 ⁺⁰⁰	2,518464×10 ⁺⁰⁰
19	HCl	1,710607×10 ⁻⁵	1,118787×10 ⁻⁸
20	Na ⁺	2,399865×10 ⁺⁰⁰	2,460026×10 ⁺⁰⁰
21	NaOH	1,254796×10 ⁻⁷	1,001517×10 ⁻⁷
22	NaCO ₃ ⁻	5,825190×10 ⁻⁶	2,017091×10 ⁻⁵
23	NaHCO ₃	2,190056×10 ⁻²	1,569242×10 ⁻³
24	NaSO ₄ ⁻	1,170209×10 ⁻²	2,368123×10 ⁻³
25	NaCl	5,121576×10 ⁻²	5,381924×10 ⁻³
26	Mg ²⁺	1,153633×10 ⁻²	1,434427×10 ⁻²
27	MgOH ⁺	7,711270×10 ⁻⁸	1,133065×10 ⁻⁷
28	MgCO ₃	5,245610×10 ⁻⁷	3,485712×10 ⁻⁶
29	MgHCO ₃ ⁺	1,041309×10 ⁻³	1,262693×10 ⁻⁴
30	MgSO ₄	7,968309×10 ⁻⁴	1,502958×10 ⁻⁴

Продолжение табл. 2.7

Номер п/п	Компонент	Пластовые условия	Поверхностные условия
31	MgCl ⁺	1,437063×10 ⁻³	1,082746×10 ⁻⁴
32	MgCl ₂	1,919600×10 ⁻¹¹	3,117192×10 ⁻¹⁶
33	MgOHCl	2,573725×10 ⁻¹⁵	3,392159×10 ⁻¹⁹
34	Ca ²⁺	9,808768×10 ⁻²	1,822845×10 ⁻²
35	CaOH ⁺	8,315724×10 ⁻⁸	8,555250×10 ⁻⁹
36	CaCO ₃	1,383268×10 ⁻⁵	5,336642×10 ⁻⁶
37	CaHCO ₃ ⁺	7,890311×10 ⁻³	1,600569×10 ⁻⁴
38	CaSO ₄	3,366511×10 ⁻³	1,221624×10 ⁻⁴
39	CaCl ⁺	2,734929×10 ⁻³	2,304117×10 ⁻⁵
40	CaCl ₂	1,016652×10 ⁻⁴	3,521728×10 ⁻⁸

Наблюдаемые изменения состава подземных вод в пластовых и поверхностных условиях, разная степень разгазирования проб, поступающих на анализ в лабораторию, а также переход имеющихся ионов в комплексы и обратно – все это источники видимых расхождений в составе проб воды при проведении лабораторных определений. Поэтому практически невозможно при анализе проб воды из эксплуатационных скважин получить абсолютно идентичные результаты состава подземных вод, отобранных из единого водоносного комплекса.



Рис. 2.2. Содержание различных компонентных форм основного химического состава вод в поверхностных и пластовых условиях на АГКМ

Таким образом, разработка и применение программ математического моделирования в отношении подземных вод газовых месторождений, поступающих в лабораторию из эксплуатационных скважин, дает ценную информацию об истинном составе этих вод в недрах земли, а также о вторичных процессах, влияющих на изменение ФЕС пород-коллекторов в процессе разработки месторождения.

2.4. РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Процессы солеотложения, происходящие в эксплуатационных скважинах, промышленном оборудовании и коммуникациях сильно осложняют и удорожают добычу пластового флюида. Выпавшие осадки, осаждаясь на стенках, уменьшают сечение труб (рис. 2.3), увеличивая потери давления и снижая производительность оборудования, нарушают температурный режим процессов, делают невозможным прохождение в скважину приборов и инструментов. Наиболее интенсивное выпадение солей отмечается в период падающей добычи, когда в продукции скважин увеличивается объем выносимой пластовой воды. Необходимо отметить, что проблема солеотложения в промышленном оборудовании является общей для всех месторождений, вступивших в заключительную стадию эксплуатации.

Развитие процессов солеотложения с обязательным участием вод разного состава и генезиса, независимо от их минерализации, наблюдается также в наземном оборудовании промыслов, в оборудовании заводов по подготовке газа, а также в газопроводах, причем удаление от месторождения не имеет существенного значения.

Проблема солеотложения является актуальной также при

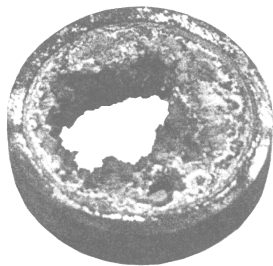


Рис. 2.3. Фрагмент отложения солей в насосно-компрессорных трубах

проведении работ по закачке промстоков в пласт и, в частности, при подготовке промстоков для закачки.

К первоочередным задачам при контроле за солеотложением относятся:

выявление типов основных солей и новообразований, формирующих осадки;

выявление основных причин солеобразования и солеотложения;

прогнозирование процессов солеотложения;

разработка методического подхода к проведению испытаний на совместимость подземных вод с различными жидкостями, в том числе техническими и промстоками;

составление, унификация, апробация методик анализа состава новообразований (в том числе неорганических солей), отлагающихся на промыслах.

Обзор методов борьбы с отложениями солей на газовых промыслах подробно дан в работе В.В. Ремизова (1999 г.). В мировой практике считается общепринятой целесообразность прогноза и предотвращения образования солей, чем борьба с солеотложением, когда оно уже произошло.

Состав новообразований, отлагающихся по пути следования газа с участием подземной воды, показан на рис. 2.4, 2.5 на примере отложений, выпавших в магистральном газопроводе (отобрано В.М. Кирьяшкиным, ВНИИгаз, 1998 г.).

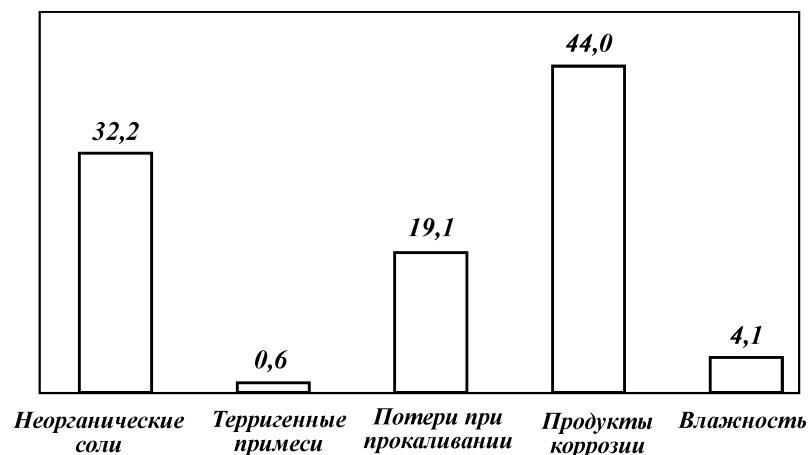


Рис. 2.4. Диаграмма состава отложений, выпавших в магистральном газопроводе в районе Вуктыльского месторождения, %

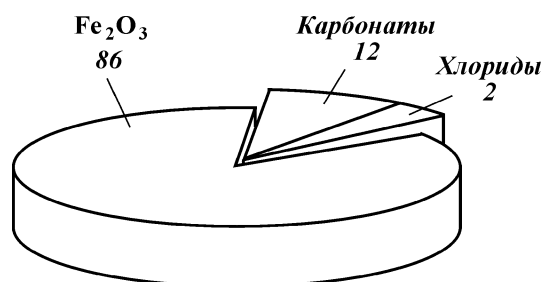


Рис. 2.5. Диаграмма состава солей, отложившихся в магистральном газопроводе в районе Вуктыльского месторождения, %

К ним относятся:

неорганические соли (малорастворимые карбонаты и сульфаты кальция, карбонаты, сульфаты, хлориды натрия, калия и магния);

продукты коррозии (окислы и гидроксиды, сульфаты, сульфиты, карбонаты железа и алюминия, сульфиды железа);

терригенные частицы (глины, песок и прочие силикатные образования);

органические продукты (парафины и другие, иногда сера) – условное название “потери при прокаливании”.

Основными поставщиками материала для хемогенных новообразований является природная вода, которая содержит все или несколько нерастворимых (малорастворимых) веществ, в определенных условиях выпадающих в осадок. Причем твердые малорастворимые неорганические соли начинают выпадать из воды уже в пласте. Закачивание в пласт или скважину технических растворов усугубляет этот процесс. На поверхности Земли осадок продолжает выделяться вследствие дальнейшего изменения температуры, применения новых агентов, провоцирующих солеотложение и т.д. Поэтому в пределах одного месторождения состав и количество малорастворимых солей будет варьировать в разных масштабах. То же можно сказать о выпадающих продуктах коррозии и пр.

Терригенные частицы переходят в воду из пласта при изменении термодинамического равновесия или механического разрушения. Кремнезем может существовать во взвешенной, либо в растворенной форме (SiO_2). Соединения кремния придают осадку значительную механическую и химическую стойкость.

Исследование органических веществ из солеотложений показало, что они, в основном, содержат ароматические непре-

дельные углеводороды, сернистые асфальтены, парафины и смолы. Эти отложения придают осадку характерный коричневый цвет. Суммарное количество их определяют путем сжигания, поэтому они условно отнесены к “потерям при прокаливании”.

Хорошо известно, что осаждение из раствора определенного компонента провоцирует выделение других. Например, отложение органических компонентов способствует интенсификации процесса накопления неорганических солей путем адсорбции и укрупнения частиц на своей поверхности, а также способствуя прилипанию этих частиц к поверхности труб. Карбонатные и сульфатные соли, а также твердые терригенные частицы, выносясь в составе газожидкостного потока из скважины, царапают стенки скважины, чем усиливают процессы коррозии и, следовательно, увеличивают содержание солей металлов в пробах.

Выпадение любого вещества в осадок (В.Е. Кашавцев, Ю.П. Гаттенбергер и др.) происходит в том случае, если концентрация этого вещества или иона в растворе превышает равновесную концентрацию.

Чем выше степень пересыщения, тем скорее произойдет выделение солей. Солеотложение из перенасыщенных растворов может быть спровоцировано изменением давления, температуры, высокой турбулентностью пробы и присутствием в растворе твердых частиц-центров кристаллизации. Однако трудно предугадать, когда будет выпадать осадок, и какую форму он примет: в виде прочного сцепления или в виде взвешенных твердых частиц. Это зависит от скорости и условий его выпадения.

Изменение давления и температуры вследствие разработки месторождений, а также при движении подземной воды от пласта к скважинам и далее к наземному устьевому оборудованию неизбежно приведет к тому, что подступающие воды будут перенасыщены солеобразующими компонентами. В результате наблюдается выпадение малорастворимых солей щелочноземельных металлов, о чем можно судить по наличию их дефицита в составе воды, полученной из эксплуатационных скважин.

Практика показала, что в составе новообразований всегда, в разной степени, присутствуют продукты коррозии, такие как окислы железа, марганца, сульфиды, карбонаты и другие соединения металлов (основным солеобразующим катионом здесь является ион железа).

Причиной образования этих отложений, а также усиления коррозионной агрессивности среды является увеличение объе-

мов выносимой воды и присутствие в ней коррозионно-агрессивных соединений, в первую очередь, растворенных агрессивных газов: двуокиси углерода, сероводорода, кислорода, образующих нерастворенные соли карбоната железа и сернистого железа, а также разнообразные окислы железа.

В настоящее время для интенсификации добычи газа применяются химические реагенты широкого спектра действия, которые, взаимодействуя с подземными водами, вызывают, с одной стороны, изменение в составе воды, отобранной из эксплуатационных скважин, с другой, способствуют развитию процессов солеотложения, что может приводить к кольматации призабойной зоны пласта, выходу из строя наземного оборудования и другим нежелательным последствиям. Применение химических веществ в системе добычи, транспорта и переработки нефти и газа при неправильном подборе без учета их совместимости с водами месторождений, может вызвать дополнительные технологические осложнения и привести к непредвиденным затратам, связанным с устранением негативных последствий их применения.

Для того, чтобы защитить технологическое оборудование, аппараты и трубопроводы от коррозии, получить высококачественный газ в систему добавляют химические реагенты, к которым относятся:

- ингибиторы коррозии;
- ингибиторы солеотложений;
- акцепторы кислорода, диоксида углерода, водорода и сероводорода;
- присадки, предотвращающие пенообразование, эмульсообразование;
- биоциды, средства осушки, молекулярные сита;
- ингибиторы гидратообразования, а также растворители и другие химические реагенты специального назначения (раствор хлористого кальция, метанол, мицелярно-дисперсная жидкость, растворы ПАВ, диэтиленгликоль и т.д.).

Выбор химических реагентов должен быть обоснован, исходя из знаний тех условий, для которых они предназначены, их химической природы и особенностей применения. Они должны быть совместимы с подземными водами и техногенными средами, с которыми им надлежит вступать во взаимодействие.

Из сказанного следует, что при проектировании и разработке месторождений необходимо рассматривать оптимальные варианты, снижающие солеотложение за счет правильного выбора химических реагентов, применяемых в технологии разработки месторождений.

Г л а в а 3

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ГАЗОВЫХ ПРОМЫСЛАХ

3.1. *é ñ Öç ä Ä ä Äö Öë í ÇÄ Äç Äã à í à ó Öë ä à í ä Öí é Ñà ä*

В аналитической практике в соответствии с общей теорией ошибок качество анализов оценивают по следующим параметрам – погрешность (точность), предел обнаружения (чувствительность), воспроизводимость, сходимость (повторяемость). Основные термины, применяемые при постановке методик, приведены в табл. 3.1.

Погрешности подготовки проб для анализа могут возникать на стадии отбора при определении пространственных координат точки отбора, искусственном перемешивании воды при опробовании, при загрязнении посуды, в которую отбирают пробу, неправильной консервации (или отсутствием таковой), замораживании и последующим неполным оттаиванием проб и т.д.

При хранении изменение содержания многих компонентов жидкостей происходит из-за дегазации пробы, выпадения отдельных компонентов состава в осадок, сорбции поверхностью взвешенных в воде частиц и стенками посуды, образования и разрушения комплексных соединений. Чем больше срок хранения пробы, тем больше погрешность определения содержания компонентов.

При проведении анализа проб жидкостей причиной ошибок может быть несовершенство технических средств измерения, концентрирование или разбавление, а также ошибки исполнителей. При этом ошибки, допускаемые при проведении химико-аналитических работ, подразделяются на систематические и случайные.

К систематическим ошибкам относятся ошибки, которые возникают из-за разнообразных причин: смещения начала отсчета регистрирующих устройств, ошибок в приготовлении головного эталонного раствора, влияния мешающих компонен-

Таблица 3.1

Применяемые термины

Термин	Определение	Примечание
Количественный химический анализ	Экспериментальное определение содержания (массовой или объемной доли, концентрации и т.п.) одного или ряда компонентов веществ в пробе	
Методика выполнения измерений (МВИ) Методика количественного химического анализа (МКХА)	Подробное описание совокупности условий и операций выполнения измерений содержания компонента проб вещества и материалов, обеспечивающих получение результатов анализа с установленными характеристиками погрешности	Метод анализа – краткое описание принципов выполнения измерений содержания компонента
Методика анализа Диапазон измеряемых содержаний (диапазон измерений) Результат измерения (определения)	Интервал значений измеряемых содержаний компонента пробы, для которого нормированы допускаемые погрешности МВИ Значение содержания компонента пробы, найденное путем единичного измерения	Обозначение – С
Результат анализа	Среднее значение результатов параллельных измерений	Если МВИ предусматривает выдачу результатов на основании одного определения, то эти термины равнозначны
Нижний предел измерения (определения) Нижняя граница определяемых измерений	Наименьшее значение диапазона измерений, для которого в МВИ нормированы допускаемые погрешности	Обозначение – C_n Для оценки C_p неаттестованной МВИ можно принимать утроенную величину стандартного отклонения сигнала измерительного прибора от раствора сравнения
Предел обнаружения (чувствительность методики)	Наименьшее значение содержания компонента пробы, вызывающее значимое изменение аналитического сигнала при изменении данной методики	Обозначение – $C_{\min}$ Для линейных калибровочных графиков возможно применение соотношения $C_{\min} = 0,5C_n$

Продолжение табл. 3.1

Термин	Определение	Примечание
Погрешность (точность, правильность) измерений	Разница между результатом измерения и истинным значением измеряемой величины. При анализе жидкостей следует различать погрешности подготовки проб к анализу и собственно анализа	Обозначение – Δ Высокая точность измерений соответствует малым погрешностям всех видов (систематических и случайных)
Воспроизводимость измерений	Характеристика качества измерений, отражающая близость друг к другу значений результатов анализа одной и той же пробы по одной и той же методике, но в различных условиях (различное время, реактивы, приборы, операторы)	
Сходимость измерений (повторяемость)	Характеристика качества измерений, отражающая близость друг к другу значений результатов анализа одной и той же пробы в одинаковых условиях и практически одновременно (параллельные измерения)	
Градуировочная характеристика МВИ	Зависимость между значениями величин сигнала на выходе средства измерения и содержанием компонента в пробе	Составляется в виде таблицы, графика или формулы
Проба воды (жидкости)	Часть водной массы, представляющей ее состав и свойства на момент отбора	

тов и состава проб, потери при концентрировании, неполноты протекания химических реакций и т.д.

Исследование этих факторов и оценка соответствующей *систематической погрешности*, происходящей из-за нарушения этих условий, должны быть проделаны в соответствии с поставленной задачей. Уменьшить систематическую погрешность можно, используя оптимальные средства измерений, вводя буферные растворы или поправочные коэффициенты.

Существуют так называемые “субъективные ошибки” – когда

искажения результатов анализа происходит по причине субъективного восприятия аналитиком, например, требуемой цветовой гаммы. Этот вид ошибок может быть отнесен к систематическим при условии, что работа проводится одним аналитиком.

Погрешность измерений, оставшаяся после устранения систематической погрешности, называется *случайной (сходимость анализов)*. Обычно в ее формировании участвует большое число факторов, эффект действия каждого из которых выявить достаточно сложно. Случайная погрешность может произойти по разным причинам: плохо вымытая посуда, используемая при отборе, небрежность при проведении анализа, разложившийся реактив и т.д. Их трудно предусмотреть, поэтому резко отличающиеся от обычных результаты анализов необходимо обязательно перепроверять, желательно другим аналитиком, чтобы исключить возможность повторения ошибки. В общем случае случайную погрешность можно рассматривать, как суммарный эффект действия таких факторов. Устранить случайную погрешность результатов измерений сложно, но легко учесть ее влияние на оценку истинного значения измеряемой величины.

Для определения случайных погрешностей вычисляют относительные расхождения (P_r , %) между результатами рядового (основного) и контрольного определений по формуле

$$P_r, \% = 2(C_p - C_k) : (C_p + C_k) \times 100,$$

где C_p и C_k – результаты основного и контрольного анализов.

При выполнении анализов состава проб жидкости обязательно проведение *внутрилабораторного контроля за правильностью выполняемых анализов*.

Система внутрилабораторного контроля качества анализов вод и жидкостей включает следующие операции:

взаимное согласование найденных содержаний катионов и анионов;

сравнение найденной величины сухого остатка с расчетной; нахождение случайных погрешностей (воспроизводимости) для каждого компонента состава;

установление величины систематических расхождений.

Погрешность анализа жидкостей (P , %) вычисляют по формуле

$$P = \frac{\Sigma A - \Sigma K}{\Sigma A + \Sigma K} 100 \%,$$

ΣA – сумма анионов, ммоль/дм³; ΣK – сумма катионов, ммоль/дм³.

Допускаются следующие погрешности:

Содержание анионов, ммоль/дм ³	> 15	15-5	4,9-3	2,9-2	< 2
Погрешность, %	2	3	7	10	Не регла- ментируется

С погрешностью, не превышающей 10 %, минерализацию воды можно рассчитать по формуле

$$M_p = \sum A \cdot K_p,$$

где M_p – минерализация воды, расчетная, мг/дм³; $\sum A$ – сумма анионов экспериментальная, ммоль/дм³; K_p – коэффициент пересчета.

Значение K_p в свою очередь зависит от $\sum A$:

$\sum A$	≤ 7	7,1-15	16-80	≥ 81
K_p	75	70	65	60

Величину сухого остатка (СО) рассчитывают по формуле

$$CO = M - 0,5HCO_3^-.$$

При этом величина сухого остатка, экспериментально найденная при выпаривании исследуемой воды, не должна превышать величину вычисленного сухого остатка.

Контролю не подлежат определения, которые выполняются непосредственно в полевых условиях или у источника: рН, окислительно-восстановительный потенциал, температура, цвет, мутность, запах, окисляемость, некоторые неустойчивые компоненты, если имеется возможность определить их непосредственно сразу после отбора пробы (избежав тем самым транспортировки, хранения, изменения температуры и других факторов, влияющих на содержание этих компонентов в растворе).

Если погрешность хотя бы по одному из приведенных показателей не укладывается в указанные пределы, то анализ следует забраковать, а причину выяснить.

Для оценки *сходимости (воспроизводимости)* выполняют выборочный повторный анализ части проб воды из каждой контрольной партии. Такой контроль в соответствии с ГОСТ 18242, отвечает современным метрологическим требованиям и обеспечивает выявление недоброкачественных анализов с 95 % вероятностью. При этом рядовые и контрольные определения выполняются, как правило, одновременно, но желательно разными исполнителями.

Для оценки значений повторяемости и воспроизводимости любой аналитической методики проводят *межлабораторный*

эксперимент. При проведении межлабораторного эксперимента число участвующих лабораторий зависит от целей, поставленных программой испытаний. Для учета влияния на точность методики климатических условий и других факторов рекомендуется привлекать лаборатории из разных регионов, различающихся климатом и состоянием окружающей среды. При этом все анализы выполняются на единых образцах, чем достигается идентичность единых условий анализа.

Наиболее корректную объективную оценку аналитической методики получают по результатам межлабораторного эксперимента с учетом погрешностей, рассчитанных согласно документу МИ 2336–95 “Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания”.

3.2. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ПРИМЕНЕНИИ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИЧЕСКИХ ДОКУМЕНТОВ НА ГАЗОВЫХ ОБЪЕКТАХ

Достоверность гидрогеохимических исследований зависит от применяемых методик анализа состава вод. Между тем подземные и сточные воды газовых и газоконденсатных залежей представляют сложную и трудную для химического анализа многокомпонентную систему, сформированную в условиях равновесия в системе “газ – вода – порода” и нарушенную в процессе разработки месторождений. Применение большого количества разнообразных технических жидкостей, закачиваемых в скважины для интенсификации процесса добычи газа, значительно осложняет задачу, стоящую перед аналитиком, так как требует определения присутствия их в составе воды.

При проведении гидрохимических анализов необходимо выбрать среди множества методов такие, которые позволяют получить максимальную и надежную информацию, необходимую для данного вида исследований. В противном случае можно получить либо искаженные данные о содержании элементов, либо правильные и точные данные, но с большими экономическими затратами, не соответствующими данному виду и стадии работ.

Для современного развития химико-аналитических исследований на предприятиях газовой отрасли характерны следующие тенденции: а) увеличение числа определяемых компонентов; б) увеличения предела обнаружения (чувствительности определения) многих элементов; в) усовершенствование и

создание новых экспрессных, чувствительных методов определения, расширения работ по методам определения органических веществ, изотопов, ряда сложных компонентов, поступающих в природную воду при использовании технических жидкостей различного назначения.

В настоящее время для определения состава подземных и сточных вод на объектах газовой отрасли используются методы анализов, переносимые из других отраслей народного хозяйства. При этом для отработки методов используются самые разные подходы, выработанные многолетним периодом работ в аналитических лабораториях отрасли.

Аналитические лаборатории, в большинстве, выполняют измерения состава и свойств вод по стандартизованным, аттестованным или допущенным к применению методикам, с внесением соответствующих корректив, позволяющих утилизировать эти методики для нужд отрасли. Кроме того, для проведения контроля и исследовательских целей применяются другие методики анализа, в том числе разработанные лабораториями.

Методики проведения количественных химических измерений, используемые при проведении контроля за составом вод, регламентированы следующими видами документов:

- государственными стандартами (ГОСТ);
- международными стандартами (ISO);
- нормативными документами (ПНДФ), входящими в государственный "Реестр методик количественного химического анализа".

Предлагаемая работа по существу является первой попыткой гармонизации разработанных методических документов к специфике работ, проводимых на газовых объектах России.

Для предприятий ОАО "Газпром" это наиболее правильный путь к развитию химико-аналитических исследований и скорейшему приведению их уровня к требованиям международного и национального законодательства.

Для ряда разработанных на предприятиях ОАО "Газпром" методик процедура аттестации государственными научными метрологическими органами еще предполагается, в то время как необходимость проведения регулярных анализов состава вод на эти компоненты существует уже сейчас. В этом случае, государственные контролирующие органы существенно ограничивают всю рациональную деятельность исследовательских лабораторий.

При выборе методов анализа приходится полагаться, в основном, на собственные производственные планы лабораторий и возможности разработки соответствующих методов, учитывая

при этом проблемы, которые могут возникнуть с госконтрольными организациями при признании результатов деятельности отдельных лабораторий.

По одному показателю различные воды можно контролировать одним методом, но, естественно, по разным методикам. Иногда при использовании “классических” методов (ПНДФ) не удастся выделить целевой субстрат, пригодный для анализа, в силу непригодности предлагаемого метода для вод, анализируемых на предприятиях отрасли. Поэтому в предлагаемый сборник мы включили методы, адаптированные для нужд газовой промышленности, апробация которых проводилась в разных химико-аналитических лабораториях отрасли.

Достаточно часто при анализе по методикам ПНДФ не удастся провести анализ в необходимых рамках допускаемых нормативами погрешностей определения из-за мешающего влияния посторонних компонентов, в том числе технических жидкостей (например, ингибиторов коррозии). В этом случае в методику вносятся дополнительные коррективы, позволяющие учитывать специфичность применяемого аналитического метода.

В частности, изложенные в работе “классические” методы определения макросостава вод также имеют ряд необходимых добавлений и уточнений.

Например, разработаны способы устранения мешающих влияний органических веществ, сероводорода, примесей железа при определении величины водородного показателя (рН), содержания хлоридов, сульфатов, общей жесткости, кальция, сероводорода и др.

Поскольку аналитики, особенно на промыслах, работают в условиях большой загруженности, составлены таблицы, позволяющие рассчитать ориентировочные объемы воды, удобные для проведения определения в зависимости от предполагаемого содержания искомой величины.

Кроме того, приведенные методики содержат таблицы и графики, позволяющие рассчитать соотношения различных форм элементов в зависимости от характера среды (рН).

В сборник включены методики, разработанные и утвержденные в разное время, в различных химико-аналитических подразделениях отрасли, в качестве руководящих документов (РД), поскольку существует необходимость во внедрении таких методик в работу разных лабораторий в связи с усложнением процесса добычи газа при разработке месторождений и расширением необходимого спектра компонентов, подлежащих обязательному определению (метанол, диэтиленгликоль, ингибиторы коррозии и др.).

Предлагаются также методики определения содержания компонентов, на которые до настоящего времени не разработаны регламентирующие документы, в том числе большой раздел посвящен определению состава твердых осадков, выпадающих из воды при отборе газожидкостного флюида.

Кроме того, книга содержит разнообразные приемы расчета состава вод и осадков, насыщена справочными таблицами, нужна в которых, как показал опыт, достаточно широка.

3.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ, ОБРАБОТКЕ И ХРАНЕНИЮ ПРОБ ВОДЫ

Природные воды являются сложной системой и содержат в себе разнообразные неорганические и органические вещества, растворенные газы. Формы содержащихся в воде веществ различны: молекулы, их диссоцианты, комплексные соединения, коллоиды, взвешенные и эмульгированные вещества. Состав и состояние подземных вод под влиянием физических, химических и микробиологических воздействий могут претерпевать серьезные изменения, при этом степень и скорость изменения содержаний отдельных компонентов в водных пробах зависят от геохимического типа воды, от условий отбора и хранения пробы. Некоторые компоненты могут окисляться кислородом воздуха (например, железо, карбонаты, сульфиды и др.), другие – осаждаться (карбонаты кальция и магния, гидроксиды железа), или улетучиваться (углеводородные газы и др.). Микрокомпоненты в растворенном или коллоидном состоянии, как и некоторые органические соединения, могут необратимо сорбироваться на частицах взвеси и стенках посуды при хранении. Под влиянием микроорганизмов, содержащихся в пробе воды, возможно исчезновение одних веществ и появление других (например, соединения азота, кремния, фосфор, углерод).

Отбор проб

Функция отбора проб обычно бывает возложена на ответственных сотрудников лаборатории. Перед проведением пробоотбора эти сотрудники обучаются правильному пробоотбору и консервации. В лаборатории должна быть организована работа по подготовке соответствующей посуды для отбора и транспортировки проб, а также по правильному хранению проб перед анализом.

Способы отбора проб, их транспортировка и хранение

должны обеспечить максимальное сохранение солевого и газового состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности (загрязнение, застойность и др.).

Перед началом отбора проб необходимо определить:

- место отбора;
- способ и время отбора;
- номенклатуру требуемых анализов;
- технические средства для отбора, хранения и транспортировки;
- объемы проб;
- способы консервации;
- число контрольных проб, их обозначение.

Отбор глубинных проб. В непереливающихся скважинах отбор глубинных проб производят после установления статического положения уровня с помощью глубинных пробоотборников. После дегазации воды в пробоотборнике и отбора газа отбирают пробу воды. Для этого пробоотборник ставят в вертикальное положение в емкость и нажимают на выступающий нижний клапан. Воду сливают в мерный цилиндр, замеряют полученный объем, плотность, наполняют подготовительную посуду и отправляют на анализ. В этой пробе определяют макро- и микрокомпоненты (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , B^{3+} , Br^- , I^-), используемые в нефтегазовой гидрогеологии для характеристики пластовых вод.

Для проведения специальных исследований (определение органических компонентов, кислых газов и др.) перевод глубинных проб во избежание их контакта с воздухом проводят непосредственно из пробоотборника через сифон (шланг, трубка), опущенный до дна бутылки, заполняя ее под пробку.

При возможности через бутылку рекомендуется пропустить 2–3 объема воды с последующим добавлением соответствующих консервантов.

Объем проб на спецанализы определяется конкретными условиями (концентрация компонентов, технические возможности).

В непереливающихся и неэксплуатируемых скважинах отбор проб осуществляют после откачивания воды примерно в количестве двух объемов водяного столба скважины. Отбор проб с уровня и далее по стволу проводится с целью определения степени подготовленности скважины к отбору глубинных вод по плотности воды. Пробы отбирают желонками различных конструкций.

Отбор устьевых проб воды. Отбор проб непосредственно с устья скважины допустим в условиях интенсивного самоизлива. Воду отбирают в емкость (ведро, бак) и затем через сифон, опущенный до дна бутылки, из среднего слоя емкости отбирают пробы на общий спецанализ. Устьевые пробы для определения водорастворенной органики, микроэлементов, гидрокарбонатов можно использовать лишь в том случае, когда по техническим причинам не могут быть отобраны глубинные пробы.

Отбор проб из эксплуатационных скважин. При проведении гидрохимического контроля исследователь имеет дело с двух- или трехфазным потоком. При этом трехфазный поток, включающий газ, водный и углеводородный конденсат и твердую фазу (частицы породы, цементного камня и солей, выпавших в стволе скважины) можно рассматривать как наиболее общий случай в практике гидрохимического контроля.

Двухфазный поток обычно состоит из смеси газа и жидкости. Структура двухфазового потока зависит от скоростей потока, количественного соотношения фаз, диаметра трубы, по которой идет газ.

Если концентрация жидкой фазы (водной и углеводородной) мала, то образуется дисперсная структура, при которой капли жидкости равномерно распределены в газе. Если же концентрация газовой фазы мала, то возникает пузырьковая структура, когда пузырьки газа равномерно распределены в жидкости.

С ростом доли жидкой фазы происходит расслоение фаз и появляется раздельное их течение. В этом случае в стволе скважины жидкость располагается в виде кольцевого слоя вдоль стенок скважины, а в средней части трубы сохраняется дисперсно-капельная структура.

При отборе проб жидкости, выносимой газом, желательно учитывать характер газожидкостного потока. Как известно, в составе жидкости, выносимой газом, может присутствовать конденсационная вода, пластовые воды, углеводородный конденсат, нефть и т.д. Естественно, для гидрохимического контроля наибольший интерес представляет водная составляющая жидкой фазы.

Известно, что отбор проб воды, выносимой газом, можно проводить на групповых пунктах с помощью стационарных (контрольных) сепараторов. При этом количественные и качественные характеристики проб могут изменяться в широких пределах при неизменных условиях эксплуатации скважины. Колебания количества и качества выносимой воды могут быть

вызваны несовершенством обвязки групповых пунктов, недостаточной герметичностью запорной аппаратуры, удаленностью скважин от групповых пунктов, сложным профилем шлейфов и, наконец, условиями работы самих сепараторов. Например, обработка сепараторов ингибиторами коррозии будет существенно влиять на состав отобранной воды.

В пониженных участках шлейфов может происходить периодическое накопление воды с последующими выбросами. Кроме того, значительная протяженность газосборных линий может привести к дополнительной конденсации паровой влаги в системе шлейфов. Наконец, схемы обустройства некоторых газовых и газоконденсатных месторождений включают кустовую обвязку эксплуатационных скважин.

Становится очевидным, что лучше всего отбирать пробы воды на устье эксплуатационных скважин, а при невозможности этого, на ближайшем удалении от них.

Естественно, для таких целей стационарные крупногабаритные сепараторы малопригодны. Учитывая это, для отбора проб жидкости, выносимой из скважин, были разработаны различные малогабаритные сепарационные установки.

В практике отбора проб жидкости на разрабатываемых месторождениях используются каплеотделители, коллекторы “Надым-1” и “Надым-2” конструкции ТюменНИИГипрогаз и т.д. Последний, в частности, исключает выпуск газа в атмосферу. Кроме того, существуют многочисленные модификации малогабаритных сепараторов, сконструированные и изготовленные в самих газодобывающих организациях.

Отбор проб из источников и открытых водоемов. Из источников (родников), открытых водоемов с небольших глубин (0,5–1 м) при отборе проб пользуются бутылкой без всяких приспособлений. Следят, чтобы в отбираемую пробу не попали разного рода механические примеси, пленки и т.д.

С глубины 12–15 м пробы отбирают батометрами или бутылкой с закрытой пробкой и привязанным к ней шнуром. К бутылке прикрепляют груз, опускают ее на веревке или шпегате и на заданной глубине выдергивают пробку.

Воду из эксплуатируемых колодцев перед отбором откачивают, либо отбирают без откачки из средней части водяного столба.

При отборе проб из самоизливающихся скважин, оборудованных трубопроводом с краном, необходимо спустить воду, находящуюся в трубопроводе.

Пробы контрольные. Для проверки качества анализов у 10 % проб проводят контрольные анализы: внутренний кон-

троль (в той же лаборатории) и внешний контроль (в другой лаборатории). Проведение внешнего контроля требуется не менее, чем у 2 % проб.

Для получения контрольной пробы отбирают 2–3 кратное количество воды, перемешивают, затем разделяют в два, три сосуда, соответственно контрольной пробе присваивается шифр.

Сосуды для отбора и хранения проб, их очистка

Одним из важнейших условий получения достоверной информации является использование химически чистой посуды для отбора и анализа проб.

Способ очистки зависит от материала сосудов, природы исследуемых и загрязняющих веществ и осуществляется механическими, химическими методами или их комбинированием.

Для механической очистки применяют ерши, щетки.

Для химической очистки стеклянной посуды используют:

поверхностно-активные вещества (мыло, синтетические моющие средства и др.); синтетические моющие средства нельзя применять, если в пробе планируют определение сульфатов, фосфатов, поверхностно-активных веществ, либо промывают посуду разбавленной азотной кислотой (1:4);

хромовую смесь (раствор бихромата калия 9,9 г в 100 см³ концентрированной серной кислоты, плотность 1,84 г/см³), применяемую в подогретом состоянии; хромовую смесь не применяют, если посуда загрязнена нефтью, продуктами ее перегонки, солями бария или предназначена для отбора пробы на определение хрома;

раствор марганцевокислого калия, 50 г/дм³, подкисленный серной кислотой, которую добавляют в раствор марганца непосредственно при мытье посуды (на 100 см³ раствора добавляют 3–5 см³ концентрированной серной кислоты);

раствор соляной, серной кислот, щелочей, пероксид водорода;

органические растворители (диэтиловый спирт, четыреххлористый углерод и др.).

После очистки посуда многократно промывается водопроводной водой, ополаскивается дистиллированной водой и сушится.

Полиэтиленовые посуду и пробки моют соляной кислотой.

Корковые пробки кипятят в дистиллированной воде. Резиновые – в растворе кальцинированной соды (10 г/дм³), про-

мывают водой, затем кипятят в растворе соляной кислоты ($3 \text{ см}^3 \text{ HCl}$, плотность $1,18 \text{ г/см}^3$, добавляют в 970 см^3 воды). После этого промывают водой водопроводной, затем дистиллированной до отрицательной реакции на хлор-ион по азотно-кислородному серебру.

Бутылки и пробки перед заполнением и закупоркой необходимо не менее трех раз ополоснуть отбираемой водой.

Консервация проб

Определение некоторых компонентов из общей пробы воды часто бывает неточным и даже невозможным. В этих случаях производят отбор специальных проб с добавлением реактивов (консервантов), предназначенных для связывания определяемого компонента в осадок для перевода в ионную форму соединений, образующих комплексные соли, стерилизации пробы, создания кислой среды, в которой замедляются процессы осаждения и сорбции определяемых компонентов.

Применяемые консерванты должны быть химически чистыми, предварительно проверены на чистоту в холостом опыте; как можно более концентрированными, не должны взаимодействовать с содержащимися в воде соединениями. Использование кислот неприемлемо при консервации высокоцветных вод с гумусовыми веществами.

Выпадающие в кислой среде гуматы могут привести к осаждению металлов.

В щелочных и сульфидных водах подкисление вызывает изменение их кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств, что может привести к выпадению в осадок отдельных микрокомпонентов. Кроме того, при выполнении анализов должны быть введены поправки, учитывающие объем консервантов.

Применение консервантов позволяет увеличить сроки хранения проб. Консервированные пробы хранят в холодильнике. Необходимо избегать замораживания проб. При замораживании проб происходит процесс криогенной метаморфизации воды, в результате которого из раствора выпадают малорастворимые соли карбонатов (кальция, магния, стронция, бария, радия и др.). При размораживании пробы они остаются в твердой фазе.

В табл. 3.2 приведены рекомендации по способам консервации проб, посуды для отбора проб на определенные методы анализов, а также рекомендуемые методы анализа.

Таблица 3.2

Рекомендации по отбору, консервации и методам анализа проб

Компонент	Посуда для отбора	Способ консервации	Методы анализа
Хлориды	С, П	—	Титриметрия
Гидрокарбонаты	С, П	—	Титриметрия
Карбонаты	С, П	—	Титриметрия
Сульфаты	С, П	—	Гравиметрия, титриметрия
Кальций	С, П	Возможно подкисление	Титриметрия, AAS
Магний	С, П	—	Титриметрия, AAS
Натрий	С, П	—	Фотометрия, AAS, расчетный метод
Калий	С, П	—	Фотометрия, AAS
Железо	С, П	Ацетатный буферный раствор (5 см ³ на 1 дм ³)	Колориметрия, титриметрия, AAS
Аммоний	С, П	—	Колориметрия
Иод	С, П	—	Йодометрия
Бром	С, П	—	Йодометрия
Бор	П	—	Титриметрия
Нитраты	С, П	Хлороформ (2 см ³ CHCl ₃ на 1 дм ³ пробы)	Колориметрия
Кремний	П	—	Колориметрия, AAS
Фосфаты	С	Хлороформ (CHCl ₃) 2 см ³ на 1 дм ³ пробы	Колориметрия
Барий	С, П	Возможно подкисление	Гравиметрия, AAS
Стронций	С, П	Возможно подкисление	Атомно-абсорбционная спектрометрия
Ртуть	С	—	Колориметрия
Мышьяк	С, П	—	Колориметрия
Ванадий	С	Серная кислота (5 см ³ H ₂ SO ₄ на 1 дм ³ пробы)	Колориметрия
Сероводород, сульфид, гидросульфид	С	Ацетат кадмия (100 см ³ на 0,5 см ³ пробы)	Титриметрия, йодометрия
Меркаптаны	С	Гидрат окиси натрия (4 г NaOH на 1 дм ³ пробы)	Йодометрия
Углекислота агрессивная	С	Карбонат кальция (5 г CaCO ₃ на 0,5 см ³ пробы)	Титриметрия
Фтор	П	—	Ионометрия
Литий	П	—	Фотометрия, AAS
Рубидий	С, П	—	Фотометрия, AAS
Металлы (Co, Mn, Cu, Pb, Ag, Cr, Zn, V, Cd, Mo, Ni, St и др.)	П	Азотная кислота HNO ₃ (подкисляют до pH < 3)	Атомно-абсорбционная спектрометрия
Кислород растворенный	С	1 см ³ MnSO ₄ + 1 см ³ KI + 3 см ³ HCl	Титриметрия (на месте отбора)

Продолжение табл. 3.2

Компонент	Посуда для отбора	Способ консервации	Методы анализа
Химическое потребление кислорода (ХПК)	С	2 см ³ H ₂ SO ₄ (1:1) на 100 см ³ пробы	Титриметрия
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	С	–	Титриметрия
Углерод органический	С	0,1 см ³ HgCl ₂ на 25 см ³ пробы или подкисляют H ₂ SO ₄ до pH < 4	Титриметрия
Фенолы	С	Едкий натрий (4 см ³ NaOH на 1 дм ³ пробы)	Колориметрия
Бензол	С	–	Колориметрия
Нафтоновые кислоты	С	–	Колориметрия
Органические кислоты (летучие)	С	–	Титриметрия
Нефтепродукты	С	10 см ³ четыреххлористого углерода (CCl ₄) и 2 см ³ H ₂ SO ₄ концентрированная на 1 дм ³ пробы	ИК-спектрометрия
Метанол	С	–	Колориметрия, хроматография
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	С	–	Титриметрия, хроматография
Моноэтаноламин	С	–	Колориметрия
Поверхностно активные вещества (ПАВ)	С	Хлороформ, 2–4 см ³ CHCl ₃ на 1 дм ³ пробы	Колориметрия
Ингибиторы коррозии	С	–	Колориметрия
Растворенные УВ газы	С	–	Газовая хроматография
Сухой остаток	С, П	–	Гравиметрия
pH	С, П	–	Потенциометрия

Примечание. Условные обозначения: С – стекло, П – полиэтилен, ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Документация проб

Документация проб строго обязательна. Каждая проба воды снабжается паспортом, который включает: геологическую привязку (пласт, объект, интервал отбора), способ и место отбора, дату отбора и анализа, вид анализа, на который отобрана проба, способ консервирования, фамилия исполнителя. Паспорт привязывается к сосуду, отдельно прилагается опись проб, которая дублирует все данные, приведенные в паспорте.

3.4. РЕАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО КАЧЕСТВЕННОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ВОДЫ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Экспрессный анализ состава воды с высокой степенью надежности и мобильности, в том числе в полевых условиях, можно проводить, используя способ бумажной хроматографии.

Сущность метода. Реактивные индикаторные средства нанесены (импергированы) на твердофазные носители в такой форме, которая доступна для многоэлементного тестирования воды. К подобным реагентам относят различные индикаторы, соединения, образующие цветные комплексы с ионами металлов, органические и неорганические реагенты с функциональными группами, взаимодействующими с ионами и органическими веществами и др. Подобные средства представляют собой набор реактивных полос на целлюлозных носителях, обработанных специальным веществом – индикатором, меняющим цвет в присутствии определенного компонента. Интенсивность окрашивания тестовой зоны полоски зависит от концентрации определяемого компонента. Окрашенная после смачивания часть зоны сравнивается с цветовой шкалой, нанесенной на футляр, где хранятся тесты.

Тестовые полоски исключительно просты в применении. Тестирующая зона находится на одном конце индикаторной полоски, чтобы полоску можно было держать в руках и погружать в жидкость. После смачивания тестирующей зоны испытуемой жидкостью необходимо подождать некоторое время (время оговорено в методике). Сравнение полученной окраски с окраской стандартной цветовой шкалы, нанесенной на коробку, позволяет определить концентрацию ионов в растворе. Окраска тестирующей зоны развивается только после протекания реакции с исследуемым ионом. Для проведения анализа достаточно капли исследуемой пробы. Стандартные шкалы цветов учитывают чувствительность человеческого глаза и его

способность дифференцировать цвета. Во многих случаях образец воды не нуждается в предварительной обработке. Если она требуется, то соответствующие реагенты имеются в наборе. Необходимость применения подобных обработок оговаривается в методике. Предлагаемые реактивные средства обладают высокой селективностью для специфического иона или соединения. Набор по величине не превышает размера пачки сигарет. Такой набор позволяет решить необходимо ли проводить дальнейшие количественные исследования пробы, а если необходимо, то в какой области концентраций.

Перечисленные методики принадлежат к методикам пятой категории точности (качественные и полуколичественные методы) и применяются для ориентировочных определений.

Авторами используются пластиковые полоски германского производства "Merckoquant", хорошо себя зарекомендовавшие в практике гидрохимических работ, проводимых в исследовательских лабораториях отрасли, как в полевых, так и в стационарных условиях.

Таблица 3.3

Список компонентов, на которые разработаны реактивные индикаторные средства (разработчик Merck)

Элемент, ион	Химический символ	Диапазон измерений, мг/дм ³
Хлорность	Cl ⁻	0–500–1000–1500–2000–3000
Сульфаты	SO ₄ ²⁻	0–200–400–800–1200–1600
Сульфиты	SO ₃ ²⁻	0–10–40–80–180–400
Кальций	Ca ²⁺	0–10–25–50–100
Калий	K ⁺	0–250–450–700–1000–1500
Аммоний	NH ₄ ⁺	0–19–30–60–100–200–400
Нитраты	NO ₃ ⁻	0–10–25–50–100–250–500
Нитриты	NO ₂ ⁻	0–2–5–10–20–40–80
Алюминий	Al ³⁺	0–10–25–50–100–250
Олово	Sn ²⁺	0–10–20–50–100–200
Кобальт	Co ²⁺	0–10–30–100–300–1000
Медь	Cu ⁽¹⁻²⁾⁺	0–10–30–100–300
Цинк	Zn ²⁺	0–10–40–100–250
Железо	Fe ²⁺	0–3–10–25–50–100–250
Свинец	Pb ²⁺	0–20–40–100–200–500
Марганец	Mn ²⁺	0–2–5–20–50–100
Молибден	Mo ⁶⁺	0–5–20–50–100–250
Никель	Ni ²⁺	0–10–25–100–250–500
Хроматы	CrO ₄ ²⁻	0–5–15–20–25
Мышьяк	As ⁽³⁻⁵⁾⁺	0–0,1–0,5–1–1,7–3
Хлор свободный	Cl ₂	0–4–12–40–120
Цианиды	CN ⁻	0–1–3–10–30
Формальдегид	HCHO	0–10–20–40–60–100

В таблице 3.3 приведены основные компоненты, на которые разработаны реактивные индикаторные средства (разработчик фирма Merck) и диапазоны концентраций для определяемых компонентов.

Требования к технике безопасности. При выполнении работ с реактивными индикаторными бумагами следует соблюдать общие требования техники безопасности для химических лабораторий. Тесты горючие, но не взрывоопасные. Не следует оставлять открытыми пеналы с реактивными индикаторными полосами, допускать на последние попадание влаги. Тестовые полоски должны храниться в сухом прохладном месте (10–25 °С) и использоваться с указанием срока хранения на пенале.

Требования к квалификации аналитика. К выполнению работ в лабораторных и полевых условиях могут привлекаться операторы без специального образования, овладевшие простыми приемами работы по экспресс-анализу с помощью тестовых реактивных средств и сдавшие экзамен по общей технике безопасности.

3.5. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Основой правильной организации гидрохимических работ в аналитической лаборатории является проработка и учет всех необходимых организационно-технических условий для проведения качественной и количественной оценки состава воды. Необходимо, в первую очередь, определиться с номенклатурой контролируемых показателей химического состава жидкостей, подлежащих определению, в том числе подземных и промышленных сточных вод, как основных объектов определения и, в соответствии с этим, проводить методическое и приборное оснащение, ориентированное на оптимальное функционирование лаборатории. При выборе основного измерительного оборудования следует ограничить до необходимого минимума унификацию приборного и методического оснащения, так как проведение унификации очень быстро устаревает и может принести вред. Унифицировать для лабораторий можно только некоторые общие подходы, изложенные в различных государственных нормативных и руководящих документах, методиках количественного химического анализа, которые, к сожалению, достаточно быстро заменяются новыми документами скорее ограничивающими возможности правильной организации работ, чем способствующими этому.

Оснащение современной химической лаборатории предусматривает использование высокопроизводительного химико-аналитического оборудования и соответствующих технологий проведения анализов. По сравнению с классическими методами “мокрой” химии должна существенно увеличиться производительность и качество выполняемых измерений, улучшаться условия труда персонала, расширяться перечень определяемых показателей, детектирование неизвестных и обнаружение не предполагаемых ранее компонентов состава.

Выбор сравнительно дорогостоящего оборудования может быть оправдан необходимостью отбора и консервации как можно меньшего объема проб, так как обход маршрута проводится зачастую пешим порядком, а транспортировка проб в лабораторию достаточно часто проводится авиатранспортом.

В последнее время в мировом химическом измерительном приборостроении получили большое развитие инструментальные методы анализа в противовес традиционным методам “мокрой химии”.

Такие методы характеризуются:

- высокой чувствительностью;
- минимизацией мешающих влияний;
- быстротой проведения анализа;
- низкими пределами обнаружения;
- высокой разделительной способностью;
- возможностью проведения многоэлементного анализа за один временной интервал;
- низкой стоимостью удельных эксплуатационных затрат, приходящихся на объем и качество получаемой информации.

Для оптимальной организации гидрохимических исследований при наличии стационарного оборудования необходимо в дополнение к нему иметь комплект портативного измерительного оборудования или комплексную передвижную лабораторию. Перечень определяемых показателей может быть расширен, а достоверность полученных данных будет выше при определении их прямо на месте. Удобство достаточно дешевого предварительного тестирования состава проб жидкости перед окончательным отбором “интересных” проб для анализов в стационарной лаборатории не подлежит обсуждению.

Ниже приводим ориентировочный перечень химико-аналитического оборудования стандартной гидрохимической лаборатории, который должен уточняться в соответствии с индивидуальными задачами.

**ПЕРЕЧЕНЬ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ КОМПЛЕКТАЦИИ
ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

***Основное стационарное измерительное
оборудование***

ICP – плазменный масс-спектрометр
Хромато-масс-спектрометр квадрупольный
Хромато-масс-спектрометр изотопный
Спектрофотометр атомно-абсорбционный
Система проточно-инжекторная
Спектрофотометр инфракрасной части спектра ИК
рН-метр – иономер стандартный с набором электродов
Весы аналитические, микропроцессорные
Весы технические с разновесом
Печь лабораторная микроволновая для пробоподготовки
Хроматограф жидкостной, высокоэффективный
Фотоэлектроколориметр
Титратор микропроцессорный
Лаборатория химическая портативная для экспресс-анализа вод
Система для анализа содержания ртути в воде
Измеритель портативный радиоактивных излучений
Фильтры ядерные
Набор реактивных бумаг для экспресс-анализа

***Вспомогательное лабораторное
оборудование***

Аквадистиллятор
Ареометры, набор
Баня водяная, многопозиционная
Баня песчаная
Бидистиллятор с деонизатором
Вискозиметр
Встряхиватель многопозиционный
Измельчитель почвенный
Кондуктомер для проверки чистоты дистиллированной воды
Компрессор воздушный, безмасляный
Лупа
Насос вакуумный
Печь муфельная с электронным контролем температуры

Плитки мешалки электрические с терморегулированием
 Пикнометры стеклянные
 Секундомер
 Сита лабораторные, набор
 Сушильный шкаф
 Термостат водяной, биологический
 Тестер мультимер электронный
 Устройство для переливания агрессивных жидкостей
 Центрифуга лабораторная
 Штативы лабораторные
 Штативы для пипеток
 Штативы для пробирок
 Шланги резиновые, разные

Лабораторная мебель

Шкаф вытяжной химический
 Стол лабораторный химический с надстройкой
 Тумба подкатная
 Мойка лабораторная с надстройкой
 Стол для титрования
 Стол для весов
 Шкафы для посуды и реактивов
 Шкаф металлический для реактивов
 Шкаф для одежды
 Холодильник бытовой

Посуда лабораторная

Посуда	Вместимость, см ³ ; диаметр, мм	Номер стандарта или ТУ
Алонжи изогнутые со шлифом	Разные	ГОСТ 25336-82E
Бюксы для взвешива- ния	Разные	"
Бюретка, микробюретка	1, 2, 5, 10, 25, 50	ГОСТ 20292-85
Воронка Бюхнера	65, 80, 100, 130, 175, 215	ГОСТ 9147-80
Воронка делительная	100, 200, 300, 500, 1000	ГОСТ 25336-82E
Воронка стеклянная	Разные	ГОСТ 8613-78
Вставка в эксикатор, d, мм	128, 175, 230	ГОСТ 9147-86
Газопромыватели	Разные	ГОСТ 25336-82E
Зажим металлический	—	—
Калнаппарат Гейсле- ра, d _p , мм	40±2	—
H, мм	125±5	

Посуда	Вместимость, см ³ , диаметр, мм	Номер стандарта или ТУ
Капельница с однократной и многократной дозировкой	25, 50	ГОСТ 25336–82Е ТУ 25–11–1126–75
Колба Бунзена с тубусом	250, 500, 1000, 2000, 5000	ГОСТ 25336–82Е
Колба Вюрца	50, 100, 250, 500, 1000	”
Колба коническая	100, 250, 500, 1000	”
Колба коническая с притертой пробкой	50, 100, 250, 500, 1000, 2000	”
Колба круглодонная	250, 500, 1000	”
Колба мерная	25, 50, 100, 250, 500, 1000	ГОСТ 1770–74Е
Колба плоскодонная	100, 250, 500, 1000, 2000	ГОСТ 25336–82Е
Краны соединительные: одноходовые, двухходовые, трехходовые	Разные	ГОСТ 7995–80
Кружка фарфоровая термостойкая	500, 1000, 2000	ГОСТ 9147–80
Ложка фарфоровая, L, мм	120, 150, 200	”
Мензурка	5, 100, 250, 500, 1000	ГОСТ 1770–74Е
Насадка Сокслета, V/Н	150/290; 250/380	ГОСТ 25336–82Е
Палочка стеклянная	Разные	–
Переходник стеклянный	Разные	ГОСТ 25336–82Е
Пипетка мерная без деления с одной меткой	0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 25, 50, 100	ГОСТ 20292–85
Пипетка мерная с делениями	1, 2, 5, 10	”
Поглотитель Полежаева	Разные	ТУ 25–11–1081–75
Пробирка химическая	Разные	ГОСТ 25336–82Е
Пробирка градуированная	5, 10, 15, 20, 25	”
Пробирка термически устойчивая	10, 20, 25	ГОСТ 19908–90
Пробки корковые	Разные	ГОСТ 5541–76
Пробки резиновые	Разные	ГОСТ 7852–76
Склянка для реактивов	25, 50, 100, 200, 500, 1000	ТУ 6–19–6–70
Склянка кислородная	250–350	–
Склянка с тубусом, V, дм ³	0,5, 1, 2, 5, 10, 20	ТУ 25–11–1058–75
Стакан стеклянный с меткой	100, 150, 250, 300, 500	ТУ 25–11–944–74
Стакан стеклянный химически и термически устойчивый	50, 100, 250, 500, 1000	ГОСТ 25336–82Е
Стакан фарфоровый	250, 400, 600, 1000, 2000	ГОСТ 9147–80
Ступка агатовая	Разные	ТУ 25–07–1100–75
Ступка и пестик фарфоровые	Разные	ГОСТ 9147–80
Тигли низкие	Разные	”

Посуда	Вместимость, см ³ , диаметр, мм	Номер стандарта или ТУ
Трубка соединительная	100, 150	ГОСТ 9964-71
Трубка хлоркальциевая		"
U-образная с отводами с пришлифованной пробкой	Разные	"
Трубка хлоркальциевая с шаром, с шлифом и без шлифа	Разные	ГОСТ 9499-70, ТУ 25-11-1226-76
Холодильник с прямой трубкой с шлифом	Разные	"
Холодильник шарико- вый с шлифом	45/265	ГОСТ 9545-73
Цилиндр для ареомет- ра, d/H	10, 25, 50, 100, 500, 1000	ГОСТ 1770-74Е
Цилиндр мерный с носиком	50, 100, 250, 450	ГОСТ 9147-80
Чашка выпариватель- ная	Разные	ГОСТ 25336-82Е
Шлиф-керны	Разные	"
Шлиф-муфты	Разные	ГОСТ 9147-80
Шпатели	140, 190, 250	ГОСТ 25336-82Е
Эксикатор		

Реактивы и материалы

Показатель	Номер стандарта или ТУ
Агар-агар	ГОСТ 17206
Азотная кислота	ГОСТ 4461-77
Алюминия гидроксид	ГОСТ 11841-76
Алюминия оксид	ТУ 6-09-426
Алюмокалиевые квасцы	ГОСТ 4329-77
Аммиак водный	ГОСТ 3760-79
Аммоний азотнокислый	ГОСТ 22867-93
Аммоний-железо (II) сернокислый, 6-водный (соль Мора)	ГОСТ 4208-72
Аммоний надсернокислый (персульфат аммо- ния)	ГОСТ 20478-75
Аммоний молибденовокислый, 4-водный	ГОСТ 3765-78
Аммоний сернокислый (сульфат аммония)	ГОСТ 3769
Аммоний уксуснокислый	ГОСТ 3117-78
Аммоний хлористый	ГОСТ 3773-72
4-аминоантипирин	ТУ 6-09-3948
Асбест	ТУ 6-09-4010
Аскарит	ТУ 6-09-4128
Аскорбиновая кислота	ТУ 64-5
Ацетон	ГОСТ 2603-79
изо-Амилловый спирт	ГОСТ 5830-79
Амилловый спирт	ТУ 6-09-3467
Барбитуровая кислота	ТУ 6-09-512
Барий хлористый, 2-водный	ГОСТ 4108-72
Барий хлористый, ч.д.а	ТУ 6-09-3781
Бензин автомобильный марка Аи-76, Аи-93	ГОСТ 2084-77
Бензол	ГОСТ 5955-75
Берилон II	ТУ 6-09-05-165

Показатель	Номер стандарта или ТУ
Бриллиантовый зеленый	–
Борная кислота	ГОСТ 9656–75
Бром	ГОСТ 4109–79
Бромкрезоловый зеленый (индикатор)	ТУ 6–09–1415
Бромкрезоловый пурпуровый (индикатор)	ТУ 6–09–1386
Бромтимоловый синий (индикатор)	ТУ 6–09–2045
Бутиловый эфир уксусной кислоты	ГОСТ 22300–76
Бромфеноловый синий (индикатор)	ТУ 6–09–3719–83
Ванадия (III) окись	ТУ 6–09–4252
Винная кислота	ГОСТ 5817–77
Водорода пероксид	ГОСТ Р 50632
Гексадекан (цетан)	ТУ 6–09–3659
Гексаметилентетрамин (уротропин)	ТУ 6–09–09–353
Гексан	ТУ 6–09–3375
Гидразин сернокислый	ГОСТ 5841–74
Гидроксилламин солянокислый	ГОСТ 5456
Гидронафтол голубой (индикатор)	
Глицерин	ГОСТ 6259–75
Глюкоза	ГОСТ 6038–79
Декан	ТУ 6–09–659
Дитизон (дифенилтиокарбазон)	ГОСТ 10165
Дифениламин	ТУ 6–09–2975
Диэтиленгликоль	ГОСТ 10136–77, ТУ 6–09–14–1237
Диэтиловый эфир	ТУ 6–09–3294
Додекан	ТУ 6–09–4518
Железо азотнокислое	
Железо (II) сернокислое, 7-водное	ГОСТ 4148–78
Железо (III) сернокислое, 9-водное	ГОСТ 9485–74
Железо треххлористое, 6-водное	ГОСТ 4147–74
Железоаммонийные квасцы	ГОСТ 4205
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	ТУ 6–09–402–87
Индигокармин (индикатор)	ТУ 6–09–714
Кадмий сернокислый, 8-водный	ГОСТ 4456–75
Кадмий углекислый	ГОСТ 6261–78
Кадмий уксуснокислый, 2-водный	ГОСТ 5824
Кадмий хлористый, безводный	–
Калий азотнокислый	ГОСТ 4217–77
Калий бромистый	ГОСТ 4160–74
Калий двухромовокислый	ГОСТ 4220–75
Калий железосинеродистый (железо-III)	ГОСТ 4206–75
Калий йодистый	ГОСТ 4232–74
Калий йодноватокислый	ГОСТ 4202–75
Калий марганцевокислый	ГОСТ 20490–75
Калий надсернокислый	ГОСТ 4146
Калий сернокислый, х.ч.	ГОСТ 4145–74
Калий фталевокислый кислый	ТУ 6–09–4433–74
Калий фосфорнокислый двузамещенный	ГОСТ 2493–75
Калий фосфорнокислый, однозамещенный	ГОСТ 4198–75
Калий хлористый	ГОСТ 4234–77
Калий хромовокислый	ГОСТ 4459–75

Показатель	Нормер стандарта или ТУ
Калий роданистый	МРТУ 6-09-3799
Калия гидроокись	ТУ 6-09-50-2322
Кальций углекислый	ГОСТ 4530-76
Кальций хлористый	ГОСТ 4460
Кальций хлористый, 2-водный	ГОСТ 4161
Кальция гидроокись	ГОСТ 9262-77
Кальция окись	ГОСТ 8677-76
Кобальт двуххлористый, 6-водный	ГОСТ 4525
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76
Крезоловый красный (индикатор)	ТУ 6-09-07-180
КУ 2	
Лимонная кислота, 1-водная	ГОСТ 3652-69
Литий углекислый	ТУ 6-09-3728
Магний азотнокислый	ГОСТ 11008
Магний сернокислый, 7-водный	ГОСТ 4523-77
Магний окись	ГОСТ 4526-77
Магний хлористый, 6-водный	ГОСТ 4209-75
Маннит	ГОСТ 8321-77
Марганец двуххлористый, 4-водный	ГОСТ 612-75
Марганец сернокислый, 1-водный	ТУ 6-09-01-218
Медь двуххлористая, 2-водная	ГОСТ 4167-74
Медь сернокислая, 5-водная	ГОСТ 4165-78
Метанол	ГОСТ 6995-77
Метиленовый синий (индикатор)	ТУ 6-09-3875
Метиловый красный (индикатор)	ГОСТ 5853
Метиловый оранжевый (индикатор)	ГОСТ 10816
Мочевина (карбамид)	ГОСТ 6691-77
Муравьиная кислота	ГОСТ 5848-73
Мурексид (аммония пурпурат)	ТУ 6-09-1657
Мышьяк окись	ТУ 6-09-20-39
Натрий азотнокислый	ГОСТ 4168-79
Натрий азотистокислый	ГОСТ 4197-74
Натрий алюминиевокислый	ТУ 6-09-102
Натрий йодистый, 2-водный	ГОСТ 8422-76
Натрий-калий виннокислый, безводный	—
Натрий лимоннокислый, 5,5-водный	ГОСТ 22280-76
Натрий кремнекислый мета, 9-водный	ГОСТ 4239
Натрий мышьяковистокислый мета	ТУ 6-09-2791
Натрий надсернокислый	ТУ 6-09-2869
Натрий нафтеновокислый	ТУ 6-09-07-67
Натрий салициловокислый	ГОСТ 17628
Натрий сернистокислый	ГОСТ 195-77
Натрий сернистокислый, пиро	ГОСТ 7172-76
Натрий серноватистокислый, 5-водный	ТУ 6-09-01-313
Натрий сернокислый	ГОСТ 4166-76
Натрий сернокислый кислый, 1-водный	ГОСТ 6053-77
Натрий сернистый	ГОСТ 2053-77
Натрий сульфид	
Натрий тетраборнокислый, 10-водный	ГОСТ 4199-76
Натрий углекислый	ГОСТ 83-79
Натрий углекислый кислый	ГОСТ 4201-79

Показатель	Нормер стандарта или ТУ
Натрий уксуснокислый	ГОСТ 199–78
Натрий фосфорнокислый двузамещенный	ГОСТ 11773–76
Натрий хлористый	ГОСТ 4233–77
Натрий щавелевокислый	ГОСТ 5839–77
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328–77
Натрия гипохлорит	
Натрия нитропруссид	ГОСТ 4218
Натрий сернистый, 9-водный	ГОСТ 2053–77
Натрий борнокислый	ТУ 6–09–1289
Натрий фтористый	
Никель (II) сернокислый, 7-водный	ГОСТ 4465–74
изо-Октан	ТУ 6–09–921
Олово двуххлористое, 2-водное	ГОСТ 36
Олово сернокислое	ТУ 6–09–1502
Парафин	ТУ 6–09–3637
Пентан	
Пикриновая кислота	
Пиридин	ГОСТ 13647–78
I-пироллидиндитиокарбамат	
Реактив Нesslerа	ТУ 6–09–2089
Ртуть (II) азотнокислая	ГОСТ 4520–78
Ртуть роданистая	
Ртуть сернокислая	ГОСТ 5558
Ртуть хлористая	ГОСТ 3203
Рубидий хлористый	ТУ 6–09–04–144
Свинец (II) азотнокислый	ГОСТ 4236–77
Свинец (II) уксуснокислый, 3-водный	ГОСТ 1027–67
Селен	ГОСТ 5455
Серебро азотнокислое	ГОСТ 1277–75
Серебро азотнокислое	ТУ 6–09–3703
Серная кислота	ГОСТ 4204–77
Сплав Декарда	ТУ 6–09–3671
Стронций углекислый	ТУ 6–09–4165
Соляная кислота	ГОСТ 3118–77
Сульфаминовая кислота	ТУ 6–09–2437
Сульфосалициловая кислота	ГОСТ 4478–78
Толуол	ГОСТ 5789–78
Трилон Б (этилендиамин – NN, N, V – тетрауксусной кислоты магниевый комплекс, динатриевая соль, 5-водный (ЭДТИ))	ГОСТ 10652–73 ТУ 6–09–11–1516–81
Триэтаноламин	ТУ 6–09–2448
Углерод четыреххлористый	ГОСТ 20288–74
Уголь активированный	ГОСТ 6217–74
Уксусная кислота	ГОСТ 61–75
N-фенантролин, 1-водный	ТУ 6–09–08–399
Фенол	ГОСТ 6417
Фенолфталеин (индикатор)	ГОСТ 5850
Формальдегид	
Фосфорная кислота, орто	ГОСТ 6552–80
Фуксин кислый	ТУ 6–09–3803–82
Фуксин основной	ТУ 6–09–4091–75

Показатель	Нормер стандарта или ТУ
Хлорамин Т	ТУ 6-09-11-576
Хлороформ	ТУ 6-09-4263
Цинк гранулированный (без мышьяка), х.ч.	ГОСТ 989-89
Цинк сернокислый, 7-водный	ГОСТ 4174-77
Цинк хлористый	ГОСТ 4529-78
Цинк уксуснокислый, 2-водный	ГОСТ 5823-78
Щавелевая кислота	ГОСТ 22180-76
Эриохром черный Т (индикатор)	—
Этанол	ГОСТ 5962-67
Этилбензол	ТУ 6-09-2786
Эфир диэтиловый, медицинский	
Эфир петролейный	ТУ 6-02-1244-83
СТАНДАРТ-ТИТРЫ (ФИКСАНАЛЫ)	ТУ 6-09-2540-87
Азотная кислота, 0,1 н	
Барий хлористый, 0,1 н	
Йод, 0,01 н	
Йод, 0,1 н	
Калий бромистый, 0,1 н	
Калий двухромовокислый, 0,1 н	
Калий йодистый, 0,1 н	
Калий марганцевокислый, 0,1 н	
Калий хлористый, 0,1 н	
Калий гидроксид, 0,1 н	
Магний сернокислый, 0,1 н	
Натрий серноватистокислый, 0,1 н	
Натрий хлористый, 0,1 н	
Натрия гидроксид, 0,1 н	
Натрий двууглекислый, 0,1 н	
Серебро азотнокислосое, 0,1 н	
Серная кислота, 0,1 н	
Соляная кислота, 0,1 н	
Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов для РН-метрии	ТУ 6-09-2541
Уксусная кислота, 0,1 н	ТУ 6-09-2540
Этилендиамин-N, N, N', N' – тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 0,1 н	
БУМАГИ ИНДИКАТОРНЫЕ	
Конго	ТУ 6-09-3104
Лакмусовая красная	ТУ 6-09-3403
Лакмусовая синяя	6-09-3404
“Рифан”, разные (рН 0,3–13,6)	ТУ 6-09-3410
Универсальная для определения рН 1,0–10,0; 7,0–14,0	ТУ 6-09-1181-89
Свинцовая	ТУ 6-09-3809
ФИЛЬТРОВАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
Бумага фильтровальная, марка Ф, ФО, ФН	ГОСТ 12026-76
Фильтры, черная лента, d-7,0; 8,0; 11,0; 12,0; 15,0	ТУ 6-09-1706
Фильтры обеззоленные для количественного весового анализа, синяя лента, белая лента	ТУ 6-09-1678-86

Вода дистиллированная
ГОСТ 6709

Показатель	Нормы
Остаток после выпаривания, мг/дм ³ , не более	5
Остаток после прокаливании, мг/дм ³ , не более	1
Аммиак и аммонийные соли (NH ₄), мг/дм ³ , не более	0,02
Нитраты (NO ₃), мг/дм ³ , не более	0,2
Сульфаты (SO ₄), мг/дм ³ , не более	0,5
Хлориды (Cl), мг/дм ³ , не более	0,02
Алюминий (Al), мг/дм ³ , не более	0,05
Железо (Fe), мг/дм ³ , не более	0,05
Кальций (Ca), мг/дм ³ , не более	0,8
Медь (Cu), мг/дм ³ , не более	0,02
Свинец (Pb), мг/дм ³ , не более	0,05
Цинк (Zn), мг/дм ³ , не более	0,2
Вещества, восстанавливающие KMnO ₄ (O), мг/дм ³ , не более	0,08
pH воды	5,4–6,6
Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	5 · 10 ⁻⁴

Все растворы готовят на дистиллированной воде, при необходимости на бидистилляте, титрованные растворы готовят при температуре 20 °С.

Г л а в а 4

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ

4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ (рН)

Водородный показатель (рН) – отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов в воде (табл. 4.1). Произведение концентраций ионов С, выраженное в г/дм³ при 22 °С имеет значение

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14},$$

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}, \lg C_{H^+} = -7.$$

В нефтегазовой отрасли значение рН подземных пластовых вод, измеренное в лаборатории, составляет, как правило, 6–8 единиц в зависимости от степени разгазирования проб. В пластовых условиях эта величина на 1–2 единицы меньше, поскольку воды не подвергаются разгазированию. Отклонение величины рН в пластовых водах ниже 5 и выше 8,5 единиц говорит о взаимодействии пластовых вод с техническими растворами: соляно-кислотная обработка, влияние ингибиторов коррозии, растворов хлористого кальция и пр.

Величина рН является мерой активной кислотности воды и позволяет судить о формах нахождения в природных водах слабых кислот (угольной, кремневой, сероводородной, борной) и слабых оснований в диапазоне 0÷14 рН.

Приводятся колориметрический (экспрессный) и электрометрический методы определения рН.

Отбор проб. Определение водородного показателя (рН)

Таблица 4.1

Характер среды	C_{H^+}	C_{OH^-}	рН
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	7
Кислая	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7

производится из пробы на общий анализ, сразу после открытия пробы.

Сущность методов. Колориметрический метод основан на использовании индикаторов, индикаторных бумаг – “Универсальные индикаторные бумаги”, принцип работы с которыми заключается в следующем: полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемый раствор, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой. Рекомендуется применять в полевых условиях.

Электрометрический метод основан на потенциометрическом определении ионов водорода с помощью измерительного стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Для контроля pH воды применяются выпускаемые промышленностью и аттестованные pH-метры, иономеры.

Мешающие влияния. На результаты определения влияет чистота электродов.

Для удаления органических загрязнений электроды протирают этанолом, ацетоном или теплым раствором синтетического моющего средства. Кальциевый налет удаляют раствором соляной кислоты. Рекомендуется периодически вымачивать стеклянный электрод в 0,1 н растворе HCl в течение суток.

Реактивы. Применяют реактивы аналитической квалификации и дистиллированную воду.

Стандартные буферные растворы. Готовят из ампул набора стандарт-титров для pH-метрии. Переносят в мерные колбы вместимостью 1 дм³, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Дистиллированную воду предварительно кипятят в течение 30 мин для удаления растворенной углекислоты.

Кислота соляная HCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра. Содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют и доводят объем раствора до метки водой.

Калий хлористый KCl, насыщенный раствор.

Подготовка электродов. Стеклянный электрод вымачивают в 0,1 н растворе соляной кислоты не менее 24 ч.

Вспомогательный электрод (электрод сравнения) заполняют и периодически дополняют насыщенным раствором калия хлористого. При этом внутри электрода должны находиться несколько кристалликов калия хлористого.

Подготовка прибора к работе и настройка по буферным растворам производится согласно инструкции по эксплуатации.

Перед измерением каждой серии проб необходимо корректировать шкалу прибора по двум буферным растворам, значения pH которых близки к pH исследуемых проб воды.

При измерении pH перед погружением электродов в кон-

тролируемый раствор электроды тщательно промывают водой последовательно в трех стаканах ($V = 300 \pm 400 \text{ см}^3$) до установления значений рН дистиллированной воды после этого протирают электроды фильтровальной бумагой.

Проведение анализа

Наливают $30 \pm 50 \text{ см}^3$ исследуемой воды в стаканчик для рН-метрии, измеряют температуру воды, используя ручную или автоматическую термокомпенсацию, и через 3 мин снимают показание рН-метра. Учитывая ошибку прибора ($\pm 0,05$ ед. рН), результат замера округляют до десятого знака.

По окончании работы с прибором электроды погружают в дистиллированную воду.

Пример. При измерении рН воды при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ показания шкалы прибора – 6,65. Записывают результат рН = 6,7.

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

Плотность является одним из основных параметров, характеризующих природную воду. По ее величине определяют минерализацию воды, что необходимо при проведении работ по освоению скважин, интенсификации добычи, при контроле за обводнением в процессе эксплуатации месторождений.

Плотность тела ρ ($\text{г}/\text{см}^3$), есть масса единицы его объема:

$$\rho = m/V,$$

где m – масса, г; V – объем, см^3 .

Вследствие теплового расширения тел плотность является функцией температуры, поэтому введено понятие относительной плотности тела d к плотности стандартного вещества:

$$d = \rho/\rho_0,$$

где ρ – плотность тела, $\text{г}/\text{см}^3$; ρ_0 – плотность стандартного вещества, $\text{г}/\text{см}^3$.

За стандартное вещество принимают воду при температуре $4 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 760 мм рт.ст., плотность которой равна $1,000 \text{ г}/\text{см}^3$. Плотность исследуемой воды в этом случае обозначается d_4^t .

Отбор проб. Определение проводят из пробы на общий анализ, отобранной согласно “Требованиям к отбору проб”. Необходимый объем 100 см^3 .

Сущность метода. Плотность определяют при точно измеренной температуре 20 °С. Ориентировочное определение плотности производят ареометром, точное – пикнометром. Результаты определения выражают в виде d_4^{20} , т.е. отношения массы исследуемой воды при 20 °С к массе дистиллированной воды при 4 °С. Допустимые расхождения между повторными определениями 0,001.

Мешающие влияния. Определению мешают механические примеси, нефть, газоконденсат. Наличие метанола, диэтиленгликоля, поверхностно-активных веществ искажают результаты анализа.

От механических примесей освобождаются фильтрованием.

В присутствии нефти и газоконденсата для определения отбирают через сифон нижний слой пробы; от эмульсии освобождаются центрифугированием.

Наличие метанола в попутных и сточных водах после определения последнего учитывается пересчетным коэффициентом.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, дистиллированную воду. Спирт этиловый.

Проведение анализа

Определение ареометром. Исследуемую воду фильтруют через фильтр “белая лента” в цилиндр вместимостью 100 см³ (предварительно ополоснутый 2–3 раза этой водой) и выдерживают 25 мин в батарейном стакане с водопроводной водой при температуре 20 °С. После этого цилиндр вынимают из воды, вытирают фильтровальной бумагой и осторожно опускают в него чистый, протертый спиртом ареометр. Необходимо следить, чтобы ареометр не касался стенок сосуда. Отмечают показания по шкале ареометра в точке, соприкасающейся с поверхностью воды в цилиндре по нижнему краю мениска. Результат записывают – $d_4^{20} = 1,041$.

Определение пикнометром. Пикнометр, хорошо вымытый дистиллированной водой, высушивают в термостате, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах до постоянной массы. Затем его наполняют дистиллированной водой несколько выше метки и выдерживают 20–25 мин в батарейном стакане с дистиллированной водой при температуре 20 °С. Образовавшиеся на стенках пикнометра пузырьки воздуха удаляют осторожным встряхиванием, после чего, не вынимая пикнометра из воды, доводят уровень воды в пикнометре до метки по верхнему мениску, отбирая избыток ее жгутиками

из фильтровальной бумаги или с помощью шприца. Пикнометр вынимают из воды, тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой, помещают в футляр весов и взвешивают.

Все перечисленные операции проводят в этом же пикнометре с профильтрованной исследуемой водой.

При определении плотности концентрированных рассолов остатки капель с горла пикнометра над мениском удаляют влажной фильтровальной бумагой.

Обработка результатов

Расчет плотности исследуемой воды, измеренной при 20 °С

$$m_{\text{иссл. воды}} = a - c;$$

$$m_{\text{дист. воды}} = b - c,$$

где a – масса пикнометра с исследуемой водой, г; c – масса пустого пикнометра, г; b – масса пикнометра с дистиллированной водой.

Объем пикнометра по дистиллированной воде:

$$V_{\text{пикн}} = (b - c) / d_{20\text{ }^{\circ}\text{C}},$$

где $d_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – плотность дистиллированной воды, при 20 °С – 0,9982 г/см³.

Плотность исследуемой воды, $d_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (г/см³):

$$\begin{aligned} d_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} &= (a - c) / V_{\text{пикн}} = (a - c) d_{\text{дист. воды}}^{20} / (b - c) = \\ &= (a - c) 0,9982 / (b - c). \end{aligned}$$

Для удобства и быстрого расчета для каждого пикнометра рассчитывается постоянная (водное число):

$$X = 0,9982 / (b - c);$$

$$d_4^{20} = (a - c) X.$$

Пример. Масса пикнометра с исследуемой водой $a = 43,1733$ г; масса пустого пикнометра $c = 22,0622$ г; масса пикнометра с дистиллированной водой – 42,1419 г. Водное число $X = 0,9982 / (42,1419 - 22,0622) = 0,0497$, для исследуемой воды $d_4^{20} = (43,1733 - 22,0622) \cdot 0,0497 = 1,0492$.

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Механические примеси, присутствующие в водах газовой отрасли, являются одним из лимитирующих показателей для закачиваемых в пласт промышленных сточных вод.

Определение их производят весовым методом.

Отбор проб. Пробы не консервируют, отбирают в бутылки из стекла или полиэтилена. Обработывают в течение суток.

Сущность метода. Метод основан на фильтровании определенного объема воды через бумажный фильтр и определении массы отфильтрованных механических примесей.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Спиртобензольная смесь, 1:1. Смешивают равные объемы этилового спирта (96%-ного) и бензола (технического или чистого) и полученную смесь фильтруют через бумажный фильтр “белая лента”.

Серебро азотнокислое (AgNO_3 , раствор 0,1 н. 1,7 г AgNO_3 переносят в мерный цилиндр, растворяют в воде, объем доводят до 100 см³).

Барий хлористый BaCl_2 , раствор 100 г/дм³. 10 г BaCl_2 переносят в цилиндр, растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см³.

Проведение анализа

Анализируемую пробу тщательно перемешивают (энергичным встряхиванием). Для определения отбирают аликвоту с содержанием взвешенных частиц примерно 10–50 мг (табл. 4.2).

Отобранную пробу воды фильтруют через предварительно подготовленный беззольный фильтр “белая лента”. При наличии в воде мелкой взвеси применяют беззольный фильтр “синяя лента”.

Таблица 4.2

**Ориентировочный объем воды для определения взвешенных частиц
в зависимости от предполагаемого содержания**

Содержание механических примесей, мг/дм ³	Объем пробы, дм ³
Менее 10	1,0
10–50	0,5–1,0
50–100	0,3–0,5
100–500	0,1–0,25
Выше 500	0,1

Подготовка фильтра заключается в следующем. Фильтр помещают в стеклянный бюкс и сушат (с открытой крышкой) в течение 1 ч при 105–110 °С. Бюкс закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Эти операции повторяют до получения постоянной массы. Продолжительность контрольных просушиваний сокращают до 30 мин.

После фильтрования пробы осадок и фильтр тщательно промывают дистиллированной водой до отсутствия хлоридов (реакция с AgNO_3) и сульфатов (с BaCl_2). Для этого несколько капель промывных вод помещают на часовое стекло и добавляют 2–3 капли соответственно азотнокислого серебра или хлористого бария. Отсутствие муты или опалесценции указывает на полноту отмывки.

После этого осадок на фильтре несколько раз промывают небольшими порциями спиртобензольной смеси для удаления с фильтра следов нефтепродуктов. О полноте удаления свидетельствует бесцветный промывной раствор и отсутствие жирных пятен по краям фильтра.

При анализе сточных вод, содержащих смолистые вещества, для промывки вместо спиртобензольной смеси применяют четыреххлористый углерод.

Промытый фильтр помещают в тот же бюкс, в котором взвешивали его до фильтрования, и высушивают его до постоянной массы при 105–110 °С.

Обработка результатов

Содержание механических примесей (взвешенных веществ) X (мг/дм³) в сточной воде рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 1000 \cdot 1000 / V,$$

где a – масса бюкса с фильтром и осадком, г; b – масса бюкса с фильтром без осадка, г; V – объем воды, взятый для определения, см³.

Результаты анализа округляют до 1 мг/дм³.

Допустимое расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 10 %.

Пример. Масса бюкса с фильтром и осадком $a = 44,9276$ г; масса бюкса с фильтром $b = 44,8962$ г; объем воды, взятый для определения $V = 500$ см³. Содержание механических примесей

$$X = (44,9276 - 44,8962) \cdot 1000 \cdot 1000 / 500 = 63 \text{ мг/дм}^3.$$

4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Сухой остаток характеризует общую минерализацию исследуемой воды и позволяет контролировать качество выполненного анализа. При правильно выполненном анализе сумма массовых концентраций идентифицированных компонентов должна быть близка величине сухого остатка.

Определение сухого остатка проводят для сточных и техногенных вод, содержащих большое количество примесей.

Определение сухого остатка простым выпариванием и высушиванием при температуре 105 °С профильтрованной воды характеризует общее содержание растворимых примесей, включая и органические, температура кипения которых превышает 105 °С. Для минерализованных вод и рассолов, содержащих органические примеси, такое определение дает неудовлетворительные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния. Это устраняется выпариванием с серной кислотой и последующим прокаливанием остатка.

Отбор проб. Используют пробу на общий анализ, отобранную согласно “Требованиям к отбору проб”.

Сущность метода. При выпаривании с серной кислотой все соли, растворенные в исследуемой воде, переводят в сульфаты.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Пероксид водорода H_2O_2 , раствор 50 г/дм³; 16,7 см³ H_2O_2 (плотность – 1,112 г/см³, 30%-ный) доводят до 100 см³ водой.

Кислота серная H_2SO_4 , раствор 1:2; 50 см³ серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³) приливают к 100 см³ воды.

Проведение анализа

Высушивают фарфоровую чашку при 800 °С в муфельной печи до постоянной массы, наливают в нее объем воды, в котором содержалось бы не более 1 г солей, после чего прибавляют 1–2 см³ раствора пероксида водорода (50 г/дм³) и закрывают чашку часовым стеклом. Когда прекратится бурное выделение паров, обмывают стекло дистиллированной водой, прибавляют 1–2 см³ H_2SO_4 (1:2) и выпаривают на водяной бане до маслообразной консистенции. Затем чашку переносят на песчаную баню и нагревают до полного прекращения выделения паров серной кислоты, следят, чтобы не было разбрызгивания.

Вторично смачивают содержимое чашки серной кислотой и нагревают на песчаной бане до прекращения выделения паров серной кислоты. Обтирают чашку сначала фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной соляной кислотой (для удаления возможной накипи, загрязнений из песка), затем сухой бумагой. Остаток прокаливают в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 1,5–2 ч.

После охлаждения в эксикаторе чашку взвешивают, затем снова ставят в печь на 1 ч, доводя до постоянного веса. При разнице между взвешиваниями $\pm 0,001$ г прокаливание прекращают.

Обработка результатов

Содержание сухого остатка X (г/дм³) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot 1000 / V,$$

где a – масса чашки с остатком, г; b – масса пустой чашки, г; V – объем исследуемой воды, см³.

Пример. Плотность исследуемой воды – 1,041 г/см³; этой плотности соответствует минерализация пробы 59 г/дм³. Согласно методике оптимальное количество солей для выпаривания при определении сухого остатка не должно превышать 1 гм. Объем для выпаривания рассчитывают, исходя из пропорции:

$$1000 \text{ см}^3 - 59 \text{ г},$$

$$V \text{ см}^3 - 0,5 \text{ г},$$

$$V = 1000 \cdot 0,5 / 59 = 8,45 \text{ см}^3.$$

Масса пустой чашки – 34,0404 г, масса чашки с сухим остатком – 34,5364 г.

$$X = (34,5364 - 34,0404) \cdot 1000 / 8,45 = 58,70 \text{ г/дм}^3.$$

Допустимые расхождения между результатами повторных определений не должны превышать 10 мг/дм³ при содержании сухого остатка до 0,5 г/дм³, при более высоких значениях – 2 %.

Г л а в а 5

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Хлориды постоянно присутствуют в природных и сточных водах. Их концентрация колеблется от следов до 200–300 г/дм³.

Хлориды являются преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Они не склонны к образованию ассоциированных ионных пар, обладают наибольшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, слабо выраженной способностью к сорбции на взвешях, не потребляются водными организмами.

В водах нефтегазовых скважин высокие содержания хлора могут быть связаны с солянокислотной обработкой пластов с целью интенсификации, а также при использовании хлористого кальция для устранения гидратообразования.

Концентрации хлоридов и их колебания могут служить одним из критериев загрязненности водоемов сточными водами.

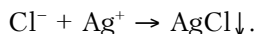
При определении хлоридов наибольшее применение получили титриметрические методы: меркуриметрический и аргентометрический.

Меркуриметрический метод позволяет определять хлориды с концентрацией ниже 10 мг/дм³, аргентометрический предназначен для анализа вод с содержанием хлоридов выше 10 мг/дм³.

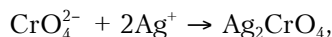
Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”.

АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сущность метода. Метод основан на осаждении хлор-иона при pH = 5–9,5 раствором азотнокислого серебра в присутствии хромата калия в качестве индикатора:



После осаждения хлорида серебра в точке эквивалентности образуется хромовокислое серебро, окрашивающее раствор в бурый цвет:



Мешающие влияния. На определение хлоридов влияют ионы I^- , Br^- , при концентрации каждого более $0,5 \text{ мг/дм}^3$, окрашенные вещества, кислоты ($\text{pH} < 5,0$), карбонаты – более 100 мг/дм^3 , аммиак – более 5 мг/дм^3 , сульфид-ионы.

При наличии муты и окраски пробу обрабатывают активированным углем. Для этого в пробу, содержащую $20\text{--}50 \text{ мг}$ хлорид-ионов, добавляют примерно $0,5 \text{ г}$ активированного угля, встряхивают и фильтруют через фильтр “синяя лента”, который затем промывают дистиллированной водой. Объем доводят до 100 см^3 и определяют хлориды.

Используемый активированный уголь не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым определением в дистиллированной воде.

Для устранения мешающего влияния карбонатов пробу подкисляют несколькими каплями концентрированной азотной кислоты и подогревают, чтобы удалить двуокись углерода. Небольшие концентрации карбонатов обычно не оказывают влияния на определение хлоридов.

Высокие концентрации аммиака (более 5 мг/дм^3) создают помехи, образуя комплексы серебра. Для предотвращения этого пробу подщелачивают раствором гидроксида натрия 2 н до $\text{pH} > 12$ и медленно нагревают в вытяжном шкафу до тех пор, пока аммиак не испарится. Пробу охлаждают.

В водах, содержащих органическое вещество и сероводород, для устранения их влияния в пробу добавляют по каплям $0,1 \text{ н}$ раствор калия марганцевокислого до розового окрашивания раствора, нагревают раствор почти до кипения и по каплям добавляют этиловый спирт до обесцвечивания раствора. Выпавшую в осадок двуокись марганца отфильтровывают. Присутствие в исследуемой пробе ингибиторов коррозии может способствовать увеличению pH более $9,5$. В этом случае производят корректировку pH добавлением соляной кислоты.

Во всех случаях конечный расчет производят на аликвоту, взятую до устранения мешающих влияний.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Серебро азотнокислое AgNO_3 , раствор $0,1 \text{ н}$. $16,9873 \text{ г}$ серебра азотнокислого помещают в мерную колбу вместимостью

1 дм³ и растворяют в воде. При получении мутного раствора ему дают отстояться в течение нескольких дней и сифонируют. Раствор хранится в темной склянке в темноте. Бюретки для раствора периодически очищают от выделяющегося металлического серебра раствором азотной кислоты (1:1), для предохранения их закрывают черными чехлами.

Калий хромовокислый KCrO₄, раствор 100 г/дм³. 10 г хромата калия помещают в цилиндр и доводят объем до 100 см³ водой.

Натрий хлористый NaCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или 5,8443 г хлористого натрия, предварительно прокаленного при 500–600 °С до постоянной массы, растворяют в воде в колбе вместимостью 1 дм³. Можно использовать KCl, раствор 0,1 н. Для его приготовления берут навеску 7,4552 г и растворяют в воде в колбе вместимостью 1 дм³.

Кислота серная, H₂SO₄; гидроксид натрия, NaOH; марганцевоокислый калий, KMnO₄; растворы 0,1 н. Готовят из стандарт-титров.

Фенолфталеин, раствор спиртовый, 1 г/дм³. 0,1 г фенолфталеина растворяют в 100 см³ 96 % этилового спирта.

Активированный уголь БАУ. Порцию активированного угля БАУ перед работой подвергают кипячению с раствором соляной кислоты (1:3) в течение 2–3 ч. В случае появления интенсивной окраски операцию повторяют с новой порцией HCl до тех пор, пока слой кислоты над углем не станет бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и заливают 2 н раствором гидроксида натрия на ночь. После полного извлечения окрашенных веществ уголь отмывают водой до нейтральной реакции и хранят под слоем воды.

После обработки каждой пробы активированный уголь следует промыть 0,1 н раствором NaOH до исчезновения окраски и отмыть водой до нейтральной реакции.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора серебра азотнокислого. В коническую колбу вносят пипеткой 5 см³ раствора хлористого натрия и цилиндром 95 см³ воды, добавляют 0,5 см³ калия хромовокислого. Титруют раствором серебра азотнокислого до перехода лимонно-желтой окраски раствора в исчезающую красновато-оранжевую.

Параллельно проводят холостое определение, которое учитывает загрязнение реактивов. Для этого к 100 см³ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром, добавляют 0,5 см³ хромовокислого калия и титруют, как описано выше.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле

$$K = 5 / (V - V_1),$$

где V – объем серебра азотнокислого, израсходованный на титрование пробы, см^3 ; V_1 – объем серебра азотнокислого, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3 .

Титрование проводят 2–3 раза. Если расхождение результатов не превышает $0,05 \text{ см}^3$, то определяют среднее значение K .

Проведение анализа

В зависимости от плотности исследуемой воды перед выполнением анализа проводят ориентировочное определение (табл. 5.1).

Ориентировочное определение. Отбирают соответствующий объем исследуемой воды, доводят до 100 см^3 дистиллированной водой, добавляют $0,5 \text{ см}^3$ хромовокислого калия и титруют, как при определении поправочного коэффициента.

Точное определение. В зависимости от результатов ориентировочного определения при необходимости берут больший объем, либо производят разведение пробы с помощью пипеток Мора и мерных колб так, чтобы на титрование аликвоты расходовалось $3\text{--}5 \text{ см}^3$ серебра азотнокислого.

В коническую колбу вносят необходимый объем исследуемой воды, доводят его до 100 см^3 дистиллированной водой. При анализе кислых ($\text{pH} < 5$) и щелочных ($\text{pH} > 10$) вод производят корректировку pH от 5 до 9,5. Для этого в пробу добавляют 5 капель фенолфталеина и, если раствор остается бесцветным, его нейтрализуют до слабо-розового цвета добавлением по каплям $0,1 \text{ н}$ раствора гидроксида натрия; если раствор окрашивается в малиновый цвет – нейтрализуют его до слабо-розового цвета добавлением по каплям $0,1 \text{ н}$ раствора серной кислоты. После этого добавляют $0,5 \text{ см}^3$ индикатора хромовокислого калия и титруют, как описано выше.

Одновременно проводят определение холостой пробы.

Таблица 5.1

**Объем пробы для ориентировочного определения хлоридов
в зависимости от плотности воды**

Плотность исследуемой воды, d_4^{20}	Объем воды, см^3
< 1,000	5–50
1,01	1
1,02	0,5
1,03 и более	0,1

Обработка результатов

Массовую концентрацию хлор-иона X_1 (мг-экв/дм³), X (мг/дм³) рассчитывают по формулам

$$X_1 = (V - V_2) \cdot n \cdot K \cdot 1000 / V_1; \quad X = X_1 \cdot 35,45,$$

где V – объем серебра азотнокислого, израсходованный на титрование, см³; V_1 – объем пробы, взятый на анализ, см³; V_2 – объем серебра азотнокислого, израсходованный на холостое определение, см³; n – нормальность раствора серебра азотнокислого; K – поправочный коэффициент нормальности; 35,45 – эквивалентная масса хлор-иона, мг.

Допустимые расхождения результатов определения 4 мг/дм³ при содержании Cl^- до 200 мг/дм³; при более высоких концентрациях относительная погрешность составляет $\pm 2\%$.

При титровании хлор-иона вместе с ним осаждаются бром- и йод-ионы, в этом случае массовую концентрацию хлор-иона X (мг/дм³) находят по формуле

$$X = (X_1 - X_{\text{Br}^-} - X_{\text{I}^-}) \cdot 35,45,$$

где X_1 – сумма концентраций хлор-, бром-, йод-ионов, найденная аргентометрическим титрованием, мг-экв/дм³; X_{Br^-} , X_{I^-} – концентрации бром- и йод-ионов, найденные независимыми методами, мг-экв/дм³.

Пример. Объем исследуемой пробы $V_1 = 2$ см³; объем 0,1 н раствора AgNO_3 , $K = 1$, пошедший на титрование $V = 3,2$ см³; объем AgNO_3 , пошедший на титрование холостой пробы $V_2 = 0,03$ см³; концентрация $X_{\text{Br}^-} = 1,18$ мг-экв/дм³; $X_{\text{I}^-} = 0,37$ мг-экв/дм³. Общая концентрация галогенидов

$$X_1 = (3,2 - 0,03) \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 / 2 = 158,50 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

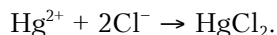
Массовая концентрация хлоридов

$$X_1 = 158,50 - 1,18 - 0,37 = 156,95 \text{ мг-экв/дм}^3,$$

$$X = 156,95 \cdot 35,45 = 5564 \text{ мг/дм}^3.$$

Меркуриметрическое определение

Сущность метода. Метод основан на титровании ионов хлора раствором окисной азотнокислотной ртути (II) в присутствии смешанного индикатора дифенилкарбазон-бромфеноловый синий с образованием хлорида ртути по реакции:



Избыток ионов ртути вступает в реакцию с индикатором дифенилкарбазоном, образуя комплекс фиолетового цвета.

На результаты определения Cl^- влияет рН титруемого раствора, величина которого контролируется индикатором бромфеноловым синим в пределах 3,0–3,5. Титрование при значениях рН более 3,5 или менее 3,0 приводит, соответственно, к заниженным или завышенным результатам.

Мешающие влияния. Приведены в “Аргентометрическом определении”.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота азотная HNO_3 , 0,05 н раствор. Готовят из стандарт-титра или 1,8 см³ концентрированной азотной кислоты (плотность 1,39 г/см³) разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 500 см³, объем доводят водой до метки.

Натрий хлористый NaCl , 0,1 н и 0,005 н растворы. Готовят из стандарт-титров с соответствующим разбавлением водой в мерных колбах.

Натрия гидроксид NaOH , 0,1 н раствор. Готовят из стандарт-титра или 0,4 г щелочи растворяют в 100 см³ воды.

Ртуть азотнокислая (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 н раствор. 16,3 г азотно-кислой ртути и 1 см³ концентрированной азотной кислоты растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Через сутки раствор фильтруют и хранят в посуде из темного стекла. Раствор устойчив в течение 4-х мес.

Ртуть азотнокислая, 0,005 н раствор. Готовят разбавлением 0,1 н раствора водой в мерной колбе в 20 раз.

Индикатор смешанный, раствор. 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 100 см³ 96%-ного этилового спирта. Раствор хранят в склянке темного цвета. Раствор устойчив в течение месяца.

Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%-ный.

Определение поправочного коэффициента нормальности 0,1 н (0,005 н) раствора азотнокислой ртути. В коническую колбу вносят 5 см³ 0,1 н (0,005 н) раствора хлористого натрия, приливают 45 см³ воды, добавляют 0,3 см³ раствора смешанного индикатора и нейтрализуют раствор по каплям 0,05 н раствором азотной кислоты до перехода окраски в желтый цвет (рН = 3,5) и избыток 0,5 см³ этой же кислоты. В результате раствор должен иметь рН = 3,0±3,5.

Подготовленный раствор титруют 0,1 н (0,005 н) раствором азотнокислой ртути (II) до перехода желтой окраски раствора в сине-фиолетовую.

Поправочный коэффициент K , вычисляют по формуле

$$K = V_{\text{NaCl}} / (V - V_1),$$

где V_{NaCl} – объем раствора NaCl, взятый для титрования, см³;
 V – объем азотнокислой ртути, пошедший на титрование, см³;
 V_1 – объем азотнокислой ртути, пошедший на титрование холостой пробы, см³.

Проведение анализа

При содержании хлоридов менее 10 мг/дм³ пробу воды объемом 50–100 см³ выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок растворяют при перемешивании стеклянной палочкой в 0,5 см³ 0,05 н раствора HNO₃, добавляют 2 см³ этилового спирта и 3–4 капли смешанного индикатора. Если после добавления индикатора раствор синеет, то добавляют по каплям раствор азотной кислоты до появления желтой окраски. Титруют 0,005 н раствором азотнокислой ртути, используя микробюретку, при тщательном перемешивании раствора до перехода окраски от желтой к фиолетовой.

При концентрации хлоридов более 10 мг/дм³ пробы анализируют следующим образом: отбирают такой объем пробы, чтобы на титрование расходовалось не более 6 см³ азотнокислой ртути. Пробу разбавляют до 50 см³ дистиллированной водой.

Далее поступают, как при определении поправочного коэффициента нормальности азотнокислой ртути.

При анализе сильноокислых проб воды, окрашивающихся после прибавления индикатора в желтый цвет, необходимо прибавить по каплям 0,1 н раствор NaOH до появления синей окраски. Затем пробу подкисляют раствором HNO₃ и проводят титрование азотнокислой ртутью, как указано ранее.

Параллельно проводят определение холостой пробы (50 см³ дистиллированной воды).

Обработка результатов

Содержание хлорид-ионов X_1 (мг-экв/дм³), X (мг/дм³) вычисляют:

$$X_1 = (a - a_1) \cdot n \cdot K \cdot 1000 / V; \quad X = X_1 \cdot 35,45,$$

где a – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованный на титрование пробы, см³; a_1 – объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование холостой пробы, см³; n – нормальность раствора азотнокислой ртути; K – поправочный

коэффициент нормальности азотнокислой ртути; V – объем пробы, взятый для определения, см^3 ; 35,45 – эквивалентная масса Cl , мг.

Расхождение между результатами повторных определений при содержании Cl^- в воде до $10 \text{ мг/дм}^3 - 0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Пример. Объем исследуемой воды $V = 5 \text{ см}^3$; объем 0,1 н раствора азотнокислой ртути, $K = 1$, израсходованный на титрование, $a = 3,5 \text{ см}^3$; на титрование холостой пробы $a_1 = 0,05 \text{ см}^3$. Массовая концентрация хлоридов

$$X_1 = (3,5 - 0,05) \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 69,00 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X = 69,00 \cdot 35,45 = 2446 \text{ мг/дм}^3.$$

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ (ОБЩЕЙ И ЕЕ ФОРМ)

К соединениям, обуславливающим щелочность вод, относятся:

сильные основания, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием гидроксид-ионов (гидроксиды натрия и калия и др.);

слабые основания – аммиак, анилин, пиридин и др.;

анионы слабых кислот HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} ; анионы гуминовых кислот HS^- , S^{2-} и т.д., которые гидролизуются с образованием гидроксид-ионов.

Гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются важной частью анионного состава природных вод. Их присутствие тесно связано с наличием в воде ионов кальция и магния. Повышенные содержания HCO_3^- в конденсационных и попутных водах могут быть результатом углекислотной коррозии. Причинами появления и повышения концентрации CO_3^{2-} в пластовых водах являются нарушение карбонатного равновесия и (или) примеси фильтрата бурового раствора.

Общую щелочность, гидроксиды, карбонаты и бикарбонаты в воде определяют методом нейтрализации.

Отбор проб. Щелочность определяют из проб, отобранных на общий анализ согласно “Требованиям к отбору проб”. Определение проводят сразу после открытия пробы.

Сущность метода. Общую щелочность определяют титрованием воды раствором сильной кислоты до $\text{pH} = 4,3$ и выражают в мг-экв/дм³.

Точку эквивалентности при титровании находят электрометрически на рН-метре (титрование до $\text{pH} = 4,3$) или визуально, используя индикаторы: фенолфталеин – переход окраски при $\text{pH} = 8,3$, и метилоранж, меняющий окраску при $\text{pH} = 4,3$. Объем раствора кислоты, израсходованный до достижения $\text{pH} = 8,3$, эквивалентен свободной щелочности; если pH воды меньше 4,3, то ее щелочность равна нулю.

Мешающие влияния. При визуальном титровании определению мешают: интенсивная окраска, свободный хлор, обесцвечивающий индикатор; в этом случае проводят потенциометрическое титрование; высокие концентрации свободной CO_2 , которую предварительно вытесняют, продувая воздух.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота соляная HCl , раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или $8,2 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 с водой, доводят объем до метки. Раствор кислоты меньшей концентрации готовят соответствующим разбавлением 0,1 н раствора. Натрия тетраборат (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, раствор 0,1 н. $1,9072 \text{ г}$ дважды перекристаллизованной буры помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят водой объем до метки.

Перекристаллизация буры. Кристаллическую буру растворяют в дистиллированной воде при температуре не выше 60°C до получения насыщенного раствора. 100 см^3 воды растворяют следующие количества буры: при 0°C – $1,4 \text{ г}$; при 15°C – 6 г ; при 50°C – 27 г . При охлаждении 100 см^3 насыщенного раствора должно выкристаллизоваться около 20 г буры.

Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр в фарфоровую чашку, помещенную в баню с холодной водой или снегом. Выкристаллизовавшийся тетраборат натрия отфильтровывают, отжимают между листами чистой фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе в течение 2–3 дн.

Метиловый оранжевый (индикатор), раствор 1 г/дм^3 . Растворяют $0,1 \text{ г}$ индикатора в 100 см^3 горячей воды и после охлаждения фильтруют.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор 10 г/дм^3 . 1 г индикатора растворяют в 100 см^3 96%-ного этилового спирта.

Установка поправочного коэффициента нормальности кислоты. Пипеткой берут 10 см^3 0,1 н раствора буры, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором кислоты до оранжево-розовой окраски; потенциометрическим методом – до $\text{pH} = 4,3$.

Поправочный коэффициент рассчитывают: $K = 10/V$, где V – объем 0,1 н кислоты, пошедший на титрование раствора буры, см^3 .

Титрование повторяют 2–3 раза.

Проведение анализа. При визуальном определении в коническую колбу вместимостью 250 см^3 отмеряют 50 см^3 профильтрованной исследуемой воды (прозрачную воду не фильтруют), добавляют 5 капель индикатора фенолфталеина и титруют до обесцвечивания малиновой окраски. Затем в ту же пробу добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и продолжают титровать раствором кислоты до золотисто-оранжевой окраски. Отмечают объем кислоты, пошедший на титрование с фенолфталеином ($V_{\text{ф.ф}}$), и объем, пошедший на титрование с метиловым оранжевым ($V_{\text{м.о}}$).

При потенциометрическом титровании 50 см^3 воды титруют до $\text{pH} = 8,3$, определяют свободную щелочность; далее с $\text{pH} = 8,3$ до $\text{pH} = 7,8$ оттитровывается половина карбонатов; в интервале $\text{pH} = 7,8 \div 4,3$ – гидрокарбонаты. Отмечают объемы кислоты, израсходованные на титрование в каждом интервале pH .

При анализе сероводородсодержащих вод и вод с высокой щелочностью берут меньший объем исследуемой воды, доводят до 50 см^3 свежeproкипяченной дистиллированной водой и немедленно титруют.

При низких значениях щелочности исследуемую воду титруют 0,01 н раствором кислоты.

Обработка результатов. Общую щелочность воды, X_1 (мг-экв/ дм^3), рассчитывают по формуле:

$$X_1 = (V_{\text{ф.ф}} + V_{\text{м.о}}) \cdot n \cdot K \cdot 1000 / V,$$

где ($V_{\text{ф.ф}} + V_{\text{м.о}}$) – общий объем кислоты, пошедший на титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым, см^3 ; n – нормальность раствора кислоты; K – поправочный коэффициент нормальности кислоты; V – объем воды, взятый для определения, см^3 . Допустимые расхождения при определении гидрокарбонат-иона – 10 мг/ дм^3 , карбонат-иона – 4 мг/ дм^3 . Для расчета гидроксидной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности исследуемой воды применяют данные табл. 5.2.

Пример. Объем исследуемой воды $V = 50 \text{ см}^3$; $V_{\text{ф.ф}} = 2 \text{ см}^3$ 0,1 н HCl; $V_{\text{м.о}} = 3,5 \text{ см}^3$; $V_{\text{ф.ф}} < V_{\text{м.о}}$ – в пробе присутствуют CO_3^{2-} и HCO_3^- .

Массовая концентрация CO_3^{2-} составляет

$$X_1 = 2 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 / 50 = 8,00 \text{ мг-экв} / \text{дм}^3;$$

$$i \nabla \cdot \hat{I} \hat{E} \nabla \quad 5.2$$

Расчет форм щелочности

Варианты	Объем титранта, см ³	Гидроксиды (ОН ⁻)	Карбонаты (CO ₃ ²⁻)	Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻)	Ионы	Формулы расчета массовой концентрации компонентов	
						$\bar{V}_1$, мг-экв/дм ³	$\bar{V}$, мг/дм ³
I	$V_{ф.ф} = 0$	Нет	Нет	$V_{м.о}$	HCO ₃ ⁻	$V_{м.о} \text{ н К } 1000/V$	$\bar{V} \text{ 61}$
II	$V_{ф.ф} < V_{м.о}$	Нет	$2 \cdot V_{ф.ф}$	$V_{м.о} - V_{ф.ф}$	CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻	$2 \cdot V_{ф.ф} \text{ н К } 1000/V$ $(V_{м.о} - V_{ф.ф}) \text{ н К } 1000/V$	$\bar{V} \text{ 30}$ $\bar{V} \text{ 61}$
III	$V_{ф.ф} = V_{м.о}$	Нет	$2 \cdot V_{ф.ф}$	Нет	CO ₃ ²⁻	$2 \cdot V_{ф.ф} \text{ н К } 1000/V$	$\bar{V} \text{ 30}$
IV	$V_{ф.ф} > V_{м.о}$	$V_{ф.ф} - V_{м.о}$	$2 \cdot V_{м.о}$	Нет	ОН ⁻ CO ₃ ²⁻	$(V_{ф.ф} - V_{м.о}) \text{ н К } 1000/V$ $2 \cdot V_{ф.ф} \text{ н К } 1000/V$	$\bar{V} \text{ 17}$ $\bar{V} \text{ 30}$
V	$V_{м.о} = 0$	$V_{ф.ф}$	Нет	Нет	ОН ⁻	$V_{ф.ф} \text{ н К } 1000/V$	$\bar{V} \text{ 17}$

* При титровании карбонат-ионов с фенолфталеином оттитровывается половина их, вторая оттитровывается с метилоранжем. Это учитывается при расчете.

$$X = 8,00 \cdot 30 = 240 \text{ мг/дм}^3.$$

Массовая концентрация HCO_3^-

$$X_1 = (3,5 - 2,0) \cdot 1 \cdot 0,1 \cdot 1000 / 50 = 3,00 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X = 3,00 \cdot 61 = 183 \text{ мг/дм}^3.$$

Общая щелочность равна 11 мг-экв/дм³.

5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Сульфаты (SO_4^{2-}) присутствуют практически во всех водах, природных и сточных. Наличие их в природных водах связано с взаимодействием вод с сульфатсодержащими породами, а также с биологическим и химическим окислением сульфидов и других содержащих серу соединений.

В нефтегазовой отрасли низкое содержание сульфатов в пластовых водах, контактирующих с залежами углеводородов, может быть связано с биохимическим взаимодействием углеводородов с подземными водами и рассматривается как локальный показатель нефтегазоносности. В случае залегания вод в соленосных отложениях и на больших глубинах этот показатель малоэффективен.

Приводится весовой арбитражный метод, позволяющий измерить концентрацию сульфат-ионов при любом содержании в пробе и экспресс-метод определения сульфат-ионов методом трилонометрического титрования.

Отбор проб. Для определения используют пробы воды, отобранные на общий анализ согласно "Требованиям к отбору проб".

ВЕСОВОЙ МЕТОД

Сущность метода. Определение основано на осаждении в кислой среде сульфат-ионов хлористым барием с образованием малорастворимого сульфата бария.

Мешающие влияния. Определению сульфат-ионов мешают железо, гуматы, кремневая кислота, сероводород.

Для обнаружения железа в пробирку наливают ~5 см³ исследуемой воды и добавляют 1–2 капли 2 н щелочи (NaOH). Образование осадка желтого или зеленого цвета свидетельствует о присутствии железа. В этом случае пробу для анализа готовят следующим образом: в пробу добавляют 20 см³ раствора

хлористого аммония (100 г/дм^3), нагревают и осаждают железом аммиаком. Отстаивают, добавляют 1–2 капли аммиака к прозрачному раствору над осадком. Отсутствие муты указывает на полноту осаждения. Раствор фильтруют, промывают осадок, фильтрат с промывными водами снова доводят до кислой реакции, приливают избыток $1 \text{ см}^3 \text{ HCl (1:1)}$ и далее поступают как в проведении анализа.

Если при добавлении кислоты к исследуемой пробе выпадают хлопья (это гуматы и (или) гель кремнекислоты), то раствор упаривают до 50 см^3 , дают отстояться в течение 3 ч и отфильтровывают выпавшие хлопья через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, присоединяя промывные воды к фильтрату. Далее фильтрат упаривают, последующие определения продолжают, как в проведении анализа.

Сероводород определяется по запаху и по почернению свинцовой индикаторной бумаги. Для устранения его мешающего влияния поступают следующим образом: в стакан вносят ($20\text{--}50 \text{ см}^3$) исследуемой воды, подкисляют концентрированной HCl и содержащее кипятят до удаления H_2S (проба свинцовой бумагой). Раствор разбавляют дистиллированной водой, нейтрализуют аммиаком до желтой окраски в присутствии метилоранжа, при наличии осадка фильтруют, промывают и снова доводят до кислой реакции, добавляя соляную кислоту до кислой реакции и избыток 1 см^3 . В кипящий фильтрат приливают раствор хлористого бария (100 г/дм^3) и осаждают сульфаты. Далее определение ведут, как описано в “Проведении анализа”.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Барий хлористый $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, раствор 100 г/дм^3 . 100 г соли помещают в мерный цилиндр, растворяют в воде, объем доводят до 1 дм^3 . Мутный раствор фильтруют через фильтр “синяя лента”.

Кислота соляная HCl , раствор 1:1. К одному объему воды добавляют один объем кислоты (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$).

Аммоний хлористый NH_4Cl , раствор 100 г/дм^3 . 10 г соли помещают в цилиндр ($V = 100 \text{ см}^3$), объем доводят водой до метки.

Метилоранжевый, индикатор, раствор 1 г/дм^3 . $0,1 \text{ г}$ индикатора растворяют в 100 см^3 горячей воды, после охлаждения фильтруют.

Серебро азотнокислое AgNO_3 , раствор 2 г/дм^3 . $0,2 \text{ г}$ соли растворяют в 100 см^3 воды, раствор отстаивают.

Подготовка тигля к анализу. Тигель лабораторный фарфоровый прокаливают в муфельной печи при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, взвешивают на аналитических весах, доводят до постоянного веса.

Проведение анализа

Для качественного определения сульфатов в пробе к 5 см^3 исследуемой воды прибавляют 4–5 капель HCl (1:1) и $0,5\text{ см}^3$ BaCl_2 (100 г/дм^3). По характеру образующей мути и осадка судят ориентировочно о содержании сульфатов в исследуемой пробе.

Аликвоту профильтрованной исследуемой воды (табл. 5.3) наливают в стакан вместимостью 200 см^3 , доводят до 50 см^3 дистиллированной водой, добавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого, соляную кислоту (1:1) до розовой окраски раствора и избыток HCl 1 см^3 . Можно использовать пробу воды, в которой производилось определение щелочности. Смесь нагревают до кипения (в случае большой аликвоты упаривают до 50 см^3), в кипящий раствор по каплям приливают 10 см^3 горячего хлористого бария. Раствор с осадком нагревают на горячей водяной бане. Когда раствор осветлится, проверяют полноту осаждения, прибавляя к прозрачному раствору 1–2 капли хлористого бария. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют на горячей водяной или песчаной бане на 2 ч, затем на 12–13 ч при комнатной температуре для созревания осадка.

На следующий день раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр “синяя лента”, который предварительно промывают горячей дистиллированной водой. Осадок BaSO_4 несколько раз декантируют дистиллированной водой и количественно переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки.

Таблица 5.3

**Ориентировочный объем пробы на анализ
в зависимости от содержания сульфатов**

Характер мути и осадка	Отсутствие мути	Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	Слабая муть, появ- ляющаяся сразу	Сильная муть, быст- рооседающая
Содержание SO_4^{2-} , мг/дм^3 Аликвота, см^3	5 200 Упаривание до 50	5–10 100 Упаривание до 50	10–100 50	100–500 10–20 Добавляют до 50 дист. водой

Осадок на фильтре промывают горячей ($t > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) водой до отрицательной реакции на хлор-ион с AgNO_3 (отсутствие опалесценции): 2–3 капли промывных вод помещают на часовое стекло и добавляют 1–2 капли AgNO_3 .

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, просушивают, обугливают на электроплитке, не допуская воспламенения, и затем прокаливают в муфеле при температуре, не превышающей $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, до получения осадка белого цвета. Охлаждают в эксикаторе взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

Обработка результатов

Массовую концентрацию сульфатов X ($\text{мг}/\text{дм}^3$), X_1 ($\text{мг-экв}/\text{дм}^3$) вычисляют по формулам

$$X = (a - b) \cdot 0,4115 \cdot 1000 / V; \quad X_1 = X / 48,$$

где a – масса тигля с осадком, мг; b – масса тигля, мг; 0,4115 – коэффициент для пересчета BaSO_4 на SO_4^{2-} ; V – объем воды, взятый для определения, см^3 ; 48 – эквивалентная масса SO_4^{2-} , мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями не должны превышать 3–5 $\text{мг}/\text{дм}^3$ при содержании до 25 $\text{мг}/\text{дм}^3$; 5–10 $\text{мг}/\text{дм}^3$ при содержании 25–300 $\text{мг}/\text{дм}^3$; при более высоких концентрациях – 3 %.

Пример. Объем воды, взятый для определения $V = 20\text{ см}^3$; масса тигля с осадком $a = 33737,5$ мг, масса тигля $b = 33712,2$ мг. Массовая концентрация сульфатов

$$X = (33737,5 - 33712,2) \cdot 0,4115 \cdot 1000 / 20 = 520,55\text{ мг}/\text{дм}^3.$$

$$X_1 = 520,55 / 48 = 10,84\text{ мг-экв}/\text{дм}^3.$$

МЕТОД ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Методика опробована на подземных водах попутно-добываемых с газом и конденсатом, межколонных проявлениях в скважинах на промысле Астраханского газоконденсатного месторождения.

Отбор проб. Количество предназначенной для анализа пробы зависит от содержания в ней сульфат-ионов, которое может изменяться в широком интервале. Минимальный объем отбираемой пробы 100 см^3 .

Сущность метода. Метод основан на осаждении сульфат-ионов раствором хлористого бария с последующим определением избытка ионов бария методом трилонометрии в присутствии индикатора хром темно-синий.

Мешающие влияния. Проведению анализа сульфатов мешает присутствие большого количества солей жесткости. Соли жесткости предварительно удаляют из анализируемого раствора ионообменным методом. Для сред с большой жесткостью на анализ берут 200 см³ пробы, поскольку в таких средах содержание сульфатов мало. В коническую колбу помещают пробу и добавляют катионит КУ-23 в количестве, рассчитанном по формуле:

$$V = J_0 \cdot 200 \cdot 2 : (100 \cdot 2,4),$$

где J_0 – общая жесткость пробы, мг-экв/дм³; 200 – объем анализируемой пробы, см³; 2 – объем одного грамма катионита КУ-23, см³; 2,4 – обменная емкость катионита КУ-23 по 0,35 М раствору CaCl₂, мг-экв/г сорбента.

По индикаторной бумаге доводят величину pH до значения 4,0, добавляя 1М раствор гидроксида натрия. Сорбцию проводят в течение 20 мин при периодическом взбалтывании содержимого колбы. Затем жидкость декантируют, отбирая ее в мерный цилиндр. Сорбент промывают несколько раз дистиллированной водой, сливая промывные воды в тот же цилиндр. Содержимое цилиндра перемешивают, делят пополам и проводят анализ.

Реактивы. Кислота соляная 1:1. Для приготовления раствора соляной кислоты к одному объему дистиллированной воды осторожно влить при перемешивании 1 объем концентрированной соляной кислоты.

Трилон Б (комплексон III) – динатриевая соль этилендиаминтрауксусной кислоты, 0,025 моль/дм³. 9,307 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Если раствор мутный, то его фильтруют. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев. Установку и проверку молярности трилона Б проводят по раствору сернокислого магния. Для этого точно отмеренный объем 0,05 моль/дм³ сернокислого магния вносят в коническую колбу для титрования, доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой, приливают 5 см³ аммиачного буферного раствора, 5–7 капель хром темно-синего, и титруют при интенсивном перемешивании раствором трилона Б до перехода красного цвета в синий. Титрование проводят на фоне слегка перетитрованной пробы.

Аммиачный буферный раствор. 20 г аммония хлористого растворяют в 200 см³ дистиллированной воды, добавляют 7 г натрия гидроксида, 10 г калия гидроксида и 400 см³ аммиака. Объем раствора доводят в мерной колбе до 1 дм³.

Магний хлористый, 0,025 моль/дм³. 5,08 г MgCl₂·6H₂O растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и доводят до метки.

Барий хлористый, 0,025 моль/дм³. Готовят из фиксаля (0,050 моль/дм³). Содержимое ампулы растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 2 дм³.

Магний сернокислый, 0,05 моль/дм³. Готовят из фиксаля. Содержимое ампулы растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 1 дм³.

Натрий гидроксид, 1 моль/дм³. 40 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде.

Индикатор хром темно-синий, раствор, 5 г/дм³. 0,5 г хром темно-синего растворяют в 20 см³ аммиачного буферного раствора и доводят объем раствора до 100 см³ этиловым спиртом. Продолжительность хранения индикатора не более 10 сут.

Гидроксиламин солянокислый, сухая соль.

Спирт этиловый, ректификат.

Катионит КУ-23.

Регенерация катионита. Отработанный катионит регенерируют раствором соляной кислоты 1:1. В колбу с катионитом вносят соляную кислоту 1:1 в объеме, равном 5-кратному объему катионита и выдерживают в течение суток. Затем кислоту сливают и промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод, меняя порции воды через 2–3 мин. Промытый катионит сушат на воздухе на фильтровальной бумаге. Катионит не теряет свойства до 500 разового использования.

Проведение анализа

Точно отмеренный объем пробы пипеткой переносят в коническую колбу, доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой, подкисляют соляной кислотой (1:1) до pH = 3 по индикаторной бумаге и кипятят на электроплитке до 10 мин для разложения карбонатов. В конце кипячения прибавляют 5–10 см³ (точно измеренный объем) 0,025 моль/дм³ раствора бария хлористого и охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения пробу нейтрализуют до pH = 5,2, добавляют раствор 0,025 моль/дм³ хлористого магния в объеме, равном добавке хлорида бария. Интенсивно перемешивая пробу с обра-

зовавшимся осадком, вносят на шпатель 5–10 мг гидроксиламина и несколько капель индикатора хром темно-синего. Добавив 5–10 см³ аммиачного буферного раствора, титруют раствором трилона Б до изменения окраски от винно-красной до синеголубой. Отдельно титруют смесь раствора хлорида бария и магния, взятых в тех же объемах, что и для проведения анализа. В коническую колбу к растворам хлоридов бария и магния добавляют 100 см³ дистиллированной воды, приливая 5 см³ буферной смеси и несколько капель индикатора хром темно-синего. Содержимое колбы титруют трилоном Б. Это титрование позволяет установить количество ионов бария, внесенное в раствор для осаждения сульфат-ионов. Отдельно проводят титрование суммы ионов кальция и магния в объеме пробы, равном анализируемому. В случае малого содержания сульфатов в анализируемой пробе используют 0,01 моль/дм³ растворы трилона Б, хлористого бария и хлористого магния. С целью полноты высаживания сульфатов в анализируемую среду перед добавлением хлорида бария вводят 30 см³ этилового спирта.

Обработка результатов

Расчет содержания сульфат-ионов X_1 , мг-экв/дм³, производят по формуле

$$X_1 = \frac{(C + a - b) \cdot M \cdot 2 \cdot 1000}{V}; X = X_1 \cdot 48,$$

где C – количество трилона Б, израсходованное на титрование ионов кальция и магния, см³; a – количество трилона Б, израсходованное на титрование смеси реактива хлорида бария и хлорида магния, см³; b – количество трилона Б, израсходованное на титрование пробы, см³; M – молярность раствора трилона Б; V – количество пробы, взятое для анализа, см³; 48 – эквивалентный вес сульфат-иона.

Расхождения между двумя параллельными анализами допускаются не более 5 %.

5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Ионы кальция и магния относятся к числу постоянно присутствующих компонентов в большинстве природных и сточных вод.

В естественных условиях они поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами, в процессе растворения и химического выветривания горных пород (доломиты, известняки, гипсы, калийсодержащие силикаты, мергели и другие осадочные и метаморфические породы), а также в результате развития микробиальных процессов.

В попутных водах эксплуатационных газовых скважин повышенные содержания кальция могут быть обусловлены применением хлористого кальция или жидкостей на его основе для растепления пробок кристаллогидратов, а также растворением цемента скважин при некачественном цементировании.

Ионная форма Ca^{2+} и Mg^{2+} характерна, в основном, для маломинерализованных поверхностных вод. При увеличении минерализации ионы кальция и магния образуют нейтральные (CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , MgSO_4^0) или заряженные (CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+) ионные пары. Довольно устойчивы комплексные соединения кальция с органическими веществами, содержащимися в воде.

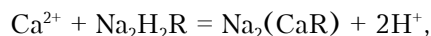
При испарении воды кальций в заметных количествах может выпадать в виде гипса CaSO_4 и карбоната CaCO_3 .

Растворенные в воде соли кальция и магния образуют жесткость: карбонатную, устраняемую кипячением, и некарбонатную – это кальциевые и магниевые соли сильных кислот.

Для определения содержания кальция в водах используют колориметрический, потенциометрический, атомно-абсорбционный, ионо-селективный методы. Приводится арбитражный титриметрический метод определения жесткости и кальция, как достаточно чувствительный, менее трудоемкий, не предполагающий сложных технических установок. Следует иметь в виду, что при применении этого вида анализа определяют только концентрацию солей жесткости, находящихся в ионной форме. Содержание ионов, задействованных в комплексных соединениях, остается неучтенным. В поверхностных условиях происходит разгазирование подземных вод газовых месторождений и содержание ионов солей жесткости постоянно меняется в результате распада комплексных соединений.

Отбор проб. Для определения общей жесткости и массовой концентрации кальция (Ca^{2+}) используют пробу воды на общий анализ, отобранную согласно “Требованиям к отбору проб”. Величина общей жесткости изменяется во времени, поэтому анализ проводят сразу после открытия пробы.

Сущность метода. Метод основан на образовании в щелочной среде прочных комплексных соединений трилона Б (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) с ионами кальция (при pH = 12÷13) и магния (при pH = 10). Схематически взаимодействие трилона Б с ионами кальция (магния) может быть представлено уравнением:



где R – радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В качестве индикаторов при определении жесткости применяют хромогенчерный и бериллон (П Иреа), при определении кальция – мурексид.

Мешающие влияния. Определению общей жесткости мешают:

двух- и трехвалентное железо при концентрации свыше 10 мг/дм³, о присутствии которого в воде судят по обильному рыжему осадку, выпадающему при фильтровании пробы или образованию при добавлении к пробе буферного раствора geleобразного осадка зеленого или бурого цвета. От примеси железа освобождаются следующим образом: раствор подкисляют по метилоранжу и прибавляют 20 см³ раствора NH₄Cl концентрацией 100 мг/дм³ (чтобы не осаждался магний), доводят до кипения и прибавляют 25%-ный водный раствор аммиака до желтого окрашивания (большого избытка аммиака прибавлять не рекомендуется). Раствору дают отстояться до обесцвечивания (10–15 мин). Fe²⁺, Fe³⁺ оседают. Раствор фильтруют, промывают осадок на фильтре водой и в фильтрате определяют Ca²⁺ и Mg²⁺;

медь, цинк. При употреблении в качестве индикатора хромогенчерного нечеткое изменение окраски в эквивалентной точке указывает на присутствие меди и цинка. Для устранения их влияния к пробе воды, взятой на анализ, прибавляют 1–2 см³ раствора сульфида натрия (Na₂S), после чего, не отделяя осадка, жидкость титруют;

марганец. После прибавления буферного раствора и индикатора, проба приобретает серый цвет, и титрование становится невозможным. В этом случае в качестве индикатора применяют бериллон, либо к пробе воды до ввода реактивов прибавляют 5 капель раствора солянокислотного гидроксилamina (NH₂ОННCl) и далее проводят определение.

Определению Ca²⁺ мешают:

ионы Mg²⁺ свыше 50 мг/дм³, в присутствии которых изменение окраски раствора в эквивалентной точке становится менее отчетливым вследствие адсорбции части мурексида хло-

псевидной гидроокисью магния, образующейся в щелочной среде. Влияние магния устраняется путем предварительного разведения пробы дистиллированной водой;

анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} . Их влияние заключается в том, что при добавлении NaOH ионы кальция связываются в CaCO_3 : проба воды, оттитрованная до лилового цвета, постепенно изменяет свою окраску на красную, которая вновь становится лиловой от одной капли трилона Б и т.д., при этом время титрования увеличивается. В этом случае пробу титруют сразу после прибавления к ней NaOH.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Аммиак NH_4OH , раствор 25%-ный.

Кислота соляная HCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Аммоний хлористый NH_4Cl , раствор 100 г/дм³. 10 г NH_4Cl растворяют в воде в мерном цилиндре и доводят объем до 100 см³.

Натрий сернистый $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), раствор 50 г/дм³. 5 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или 3,7 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде и доводят объем до 100 см³.

Гидроксиламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, раствор 10 г/дм³. 1 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ растворяют в воде и доводят объем до 100 см³.

Хромогенчерный индикатор. 0,25 г хромогенчерного смешивают с 50 г сухого хлористого натрия (NaCl), предварительно тщательно растертого в ступке.

Буферный раствор при использовании в качестве индикатора хромогенчерного. 10 г хлористого аммония растворяют в воде, добавляют 50 см³ 25%-ного раствора аммиака и доводят объем до 500 см³ водой. Во избежание потери аммиака раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

Бериллон, индикатор. 0,5 г индикатора растирают в ступке с 50 г сухого хлористого натрия до получения однородного порошка.

Буферный раствор (рН = 11) для определения жесткости воды с индикатором бериллоном. Растворяют в небольшом объеме воды 10 г NH_4Cl , 5 г NaOH, добавляют 200 см³ 25%-ного раствора аммиака, доводят объем водой до 500 см³.

Мурексид, индикатор. 0,5 г индикатора тщательно растирают в ступке с 50 г сухого NaCl до получения однородного порошка.

Натрий гидроксид NaOH, раствор 2 н. 80 г NaOH растворяют в воде и объем доводят до 1 дм³.

Магний сернокислый MgSO_4 , раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра: содержимое ампулы растворяют в воде и доводят до 1 дм³. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в течение 6 мес.

Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или 18,62 г трилона Б растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, регулярно (ежемесячно) проверяя поправочный коэффициент его концентрации.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора трилона Б. В коническую колбу вносят 10 см³ 0,1 н раствора сернокислого магния и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Прибавляют 5 см³ буферного раствора, 50 мг индикатора (на кончике шпателя) и титруют при интенсивном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке. Окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком при титровании с индикатором хромогенчерным. При титровании с бериллоном пробу титруют от синего до лилово-красного цвета. Поправочный коэффициент нормальности раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$K = 10 / V,$$

где 10 – объем MgSO_4 , взятый для определения, см³; V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

Титрование проводят в трех параллельных пробах и берут среднее значение K .

Проведение анализа

Определение общей жесткости. Согласно табл. 5.4 отбирают необходимый объем пробы, помещают в коническую колбу вместимостью 200–250 см³ и доводят объем пробы водой до 100 см³. Прибавляют 5 см³ буферного раствора, 50 мг (на кончике шпателя) индикатора хромоген – черного и титруют при интен-

Таблица 5.4

Ориентировочный объем пробы для определения общей жесткости и Ca^{2+} в зависимости от плотности воды

Плотность, d_4^{20}	Объем воды, см ³
До 1,040	10–20
1,040–1,090	5
Свыше 1,090	1

сивном перемешивании раствором трилона Б до получения синей с зеленоватым оттенком окраски раствора в эквивалентной точке.

В случае использования в качестве индикатора бериллона для определения общей жесткости – поступают аналогичным образом. Пробу титруют раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке от синего цвета до лилового. Если вода окрашена в желтый или коричневый цвет органическими веществами, или гидроксидами железа (III), или марганца (IV), окраска раствора приобретает грязновато-зеленоватый оттенок, который титрованию не мешает.

Определение кальция. В коническую колбу вместимостью 200–250 см³ вносят отмеренный объем исследуемой воды, доводят его до 100 см³ водой. Прибавляют 5 см³ раствора 2 н NaOH, на кончике шпателя примерно 30–50 мг сухой смеси мурексида титруют раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода окраски от малиново-розовой до фиолетовой, не изменяющейся при дальнейшем прибавлении трилона Б.

Определение магния. Магний определяют расчетным методом по разности результатов титрования определения суммы (Ca²⁺ + Mg²⁺) и ионов Ca²⁺.

Обработка результатов

Общую жесткость воды (в мг-экв/дм³) вычисляют по формуле

$$X_{\text{общ}} = a \cdot n \cdot K \cdot 1000 / V,$$

где a – объем трилона Б, пошедший на титрование пробы, см³; n – нормальность трилона Б; K – поправочный коэффициент нормальности трилона Б; V – объем исследуемой пробы, см³.

Расхождение между повторными определениями не должно превышать 2 % или 0,3 мг-экв/дм³.

Массовую концентрацию кальция X_1 (мг-экв/дм³), X (мг/дм³) вычисляют по формулам

$$X_1 = V_1 \cdot n \cdot K \cdot 1000 / V; \quad X = X_1 \cdot 20,04,$$

где V_1 – объем трилона Б, израсходованный на титрование, см³; 20,04 – эквивалентная масса Ca²⁺, мг.

Расхождение между повторными определениями при содержании до 100 мг/дм³ – 3 мг/дм³, при более высоких концентрациях – 3 %.

Массовую концентрацию магния X_1 (мг-экв/дм³), X (мг/дм³) рассчитывают по формулам

$$X_1 = (a - V_1) \cdot n \cdot K \cdot 1000 / V; \quad X = X_1 \cdot 12,16,$$

где a – объем трилона Б, израсходованный на титрование пробы при определении общей жесткости, см³; V_1 – объем трилона Б, израсходованный на титрование пробы при определении кальция, см³; 12,16 – эквивалентная масса Mg²⁺, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями – 1,5 мг/дм³, если его содержание не превышает 50 мг/дм³; при более высоких концентрациях – 3 %.

Пример. Плотность воды $d_4^{20} = 1,041$; объем проб, отобранных на анализ $V = 5$ см³; объем трилона Б (0,1 н, $K = 1$), израсходованный на титрование при определении общей жесткости, $a = 9,5$ см³; объем трилона Б, израсходованный на титрование при определении Ca²⁺, $V_1 = 5,0$ см³.

Общая жесткость воды

$$X_{\text{общ}} = 9,5 \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 : 5 = 190 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Массовая концентрация кальция в воде

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = 5 \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 100 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = 100 \cdot 20,04 = 2004 \text{ мг/дм}^3.$$

Массовая концентрация магния

$$X_{\text{Mg}^{2+}} = (9,5 - 5) \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 90 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X_{\text{Mg}^{2+}} = 90 \cdot 12,16 = 1094 \text{ мг/дм}^3.$$

5.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ И ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ РАСЧЕТНЫМ МЕТОДОМ

При отсутствии пламенного фотометра определение суммы калия и натрия в водах производят расчетным путем. При этом учитывают, что природные воды содержат незначительные концентрации калия и, в основном, представлены солями натрия.

Массовую концентрацию суммы Na⁺ и K⁺, X_1 (мг-экв/дм³) и X (мг/дм³) определяют по формуле:

$$X_1 = \sum A - \sum K; \quad X = X_1 \cdot 23,$$

где $\sum A$ – сумма анионов, мг-экв/дм³; $\sum K$ – сумма катионов, мг-экв/дм³; 23 – эквивалентная масса натрия, мг.

Проверка результатов анализа

Проверку результатов анализов для вод, представленных в основном хлоридами натрия, проводят по графикам и таблицам зависимости относительной плотности воды (d_4^{20}) от минерализации (M , г/дм³); при этом при минерализации вод ниже 1 г/дм³ – по графику рис. 5.1; для вод с минерализацией 1–10 г/дм³ – по графику рис. 5.2; с минерализацией 10–250 г/дм³ – по табл. 5.5.

При правильно выполненном анализе расхождения между минерализацией, найденной по графику или таблице и аналитическим путем, не должны превышать 2 %.

Рис. 5.1. Зависимость относительной плотности воды (d_4^{20}) от минерализации

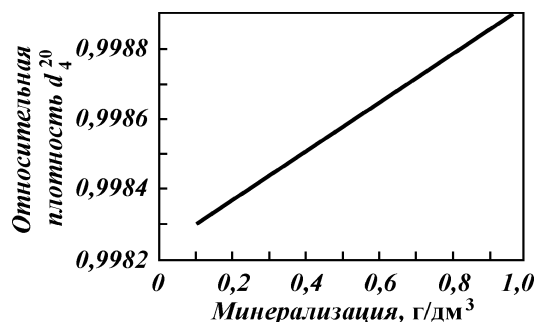


Рис. 5.2. Зависимость относительной плотности воды (d_4^{20}) от минерализации

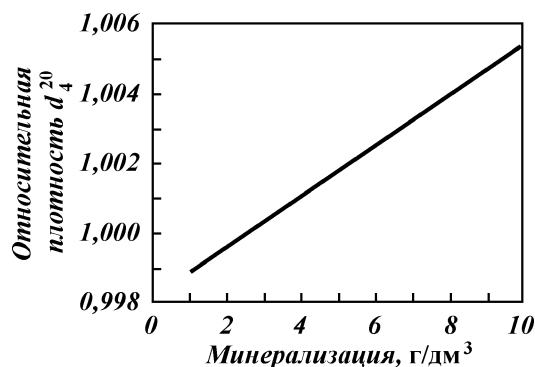


Таблица 5.5

Зависимость плотности воды d_4^{20} от минерализации M

d_4^{20}	M , г/дм ³	d_4^{20}	M , г/дм ³	d_4^{20}	M , г/дм ³
1,00532	10	1,04345	63	1,08270	116
1,00603	11	1,04418	64	1,08345	117
1,00674	12	1,04491	65	1,08420	118
1,00745	13	1,04564	66	1,08496	119
1,00817	14	1,04637	67	1,08571	120
1,00888	15	1,04710	68	1,08647	121
1,00960	16	1,04783	69	1,08722	122
1,01031	17	1,04856	70	1,08798	123
1,01102	18	1,04929	71	1,08874	124
1,01173	19	1,05003	72	1,08949	125
1,01244	20	1,05076	73	1,09026	126
1,01316	21	1,05149	74	1,09101	127
1,01387	22	1,05223	75	1,09176	128
1,01458	23	1,05296	76	1,09252	129
1,01530	24	1,05369	77	1,09328	130
1,01601	25	1,05443	78	1,09404	131
1,01673	26	1,05517	79	1,09480	132
1,01744	27	1,05590	80	1,09556	133
1,01816	28	1,05664	81	1,09633	134
1,01888	29	1,05738	82	1,09709	135
1,01959	30	1,05812	83	1,09785	136
1,02031	31	1,05886	84	1,09861	137
1,02103	32	1,05959	85	1,09938	138
1,02174	33	1,06033	86	1,10014	139
1,02246	34	1,06107	87	1,10091	140
1,02318	35	1,06181	88	1,10168	141
1,02390	36	1,06255	89	1,10244	142
1,02462	37	1,06329	90	1,10321	143
1,02534	38	1,06403	91	1,10398	144
1,02606	39	1,06477	92	1,10474	145
1,02678	40	1,06551	93	1,10551	146
1,02750	41	1,06625	94	1,106270	147
1,02822	42	1,06700	95	1,107040	148
1,02894	43	1,06774	96	1,107800	149
1,02966	44	1,06848	97	1,108570	150
1,03038	45	1,06923	98	1,109330	151
1,03110	46	1,06997	99	1,110100	152
1,03183	47	1,07072	100	1,110870	153
1,03255	48	1,07146	101	1,1116300	154
1,03327	49	1,07221	102	1,112400	155
1,03400	50	1,07295	103	1,113160	156
1,03472	51	1,07370	104	1,113920	157
1,03545	52	1,07445	105	1,114680	158
1,03617	53	1,07519	106	1,115440	159
1,03690	54	1,07594	107	1,116210	160
1,03763	55	1,07669	108	1,116970	161
1,03835	56	1,07744	109	1,117730	162
1,03908	57	1,07819	110	1,118490	163
1,03980	58	1,07894	111	1,119260	164
1,04053	59	1,07969	112	1,120030	165
1,04126	60	1,08044	113	1,120800	166
1,04199	61	1,08119	114	1,121560	167
1,04272	62	1,08194	115	1,122330	168

Продолжение табл. 5.5

d_4^{20}	$M, \text{ г/дм}^3$	d_4^{20}	$M, \text{ г/дм}^3$	d_4^{20}	$M, \text{ г/дм}^3$
1,123100	169	1,144460	197	1,165830	225
1,123860	170	1,145220	198	1,166590	226
1,124630	171	1,145990	199	1,167350	227
1,125540	172	1,146760	200	1,168110	228
1,126160	173	1,147620	201	1,168870	229
1,126920	174	1,148290	202	1,169630	230
1,127690	175	1,149040	203	1,170390	231
1,128450	176	1,149800	204	1,171150	232
1,129220	177	1,150570	205	1,171910	233
1,129980	178	1,151330	206	1,172670	234
1,130740	179	1,152090	207	1,173430	235
1,131500	180	1,152860	208	1,174190	236
1,132260	181	1,153620	209	1,174950	237
1,133020	182	1,154380	210	1,175710	238
1,133790	183	1,155140	211	1,176470	239
1,134550	184	1,155900	212	1,177230	240
1,135310	185	1,156660	213	1,177990	241
1,136080	186	1,157430	214	1,178750	242
1,136840	187	1,158190	215	1,179510	243
1,137600	188	1,158960	216	1,180270	244
1,138370	189	1,159720	217	1,181030	245
1,139140	190	1,160480	218	1,181790	246
1,139900	191	1,161240	219	1,182550	247
1,140660	192	1,162000	220	1,183310	248
1,141420	193	1,162770	221	1,184070	249
1,142180	194	1,163540	222	1,184830	250
1,142940	195	1,164310	223		
1,143700	196	1,165070	224		

5.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Железо постоянно присутствует в поверхностных и подземных водах; концентрация его зависит от гидрогеологических условий и геологического строения бассейна.

Повышенные концентрации железа в попутных водах нефтегазовой промышленности можно объяснить развитием коррозионных процессов, протекающих в скважинном оборудовании.

В природных водах железо может находиться в различных формах: в виде коллоидного раствора, в составе комплексных соединений, в ионной форме – Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Окисное железо (Fe^{3+}) в водах присутствует в форме неорганических и органических коллоидов в концентрациях несколько мг/дм³, в кислых водах – в ионной форме и может достигать нескольких г/дм³. Закисное железо (Fe^{2+}) в водах встречается в ионной форме в более высоких концентрациях.

Для питьевых вод установлена предельно допустимая концентрация железа 0,3 мг/дм³.

Приводятся колориметрический роданидный метод, позволяющий определять суммарную концентрацию ионов железа в диапазоне 0,05–4,0 мг/дм³, и комплексонометрический метод при содержаниях Fe²⁺ и Fe³⁺ больше 10 мг/дм³.

Отбор проб. При отборе проб необходимо учитывать, что соединения закисного железа в природных водах неустойчивы. При контакте воды с воздухом железо (Fe²⁺) легко окисляется и выпадает в рыжий осадок в виде гидроксида (Fe³⁺):



Поэтому определение выполняют сразу после отбора пробы, либо из специальной зарядки, взятой на месте, в которой закисное железо стабилизировано путем добавления ацетатного буферного раствора (10–15 см³ на 1 дм³ пробы).

Пробы отбирают в полиэтиленовую или стеклянную посуду, исключая контакт пробы с атмосферным воздухом.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАНИДНЫМ МЕТОДОМ

Сущность метода. В кислой среде трехвалентное железо реагирует с роданидом калия (аммония), образуя соединение красного цвета, интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа – Fe³⁺. Для определения общего содержания железа в пробе Fe²⁺ окислением переводят в трехвалентную форму.

Метод позволяет определять содержание железа 0,05–4,0 мг/дм³. При более высоких концентрациях исследуемую пробу воды предварительно разбавляют дистиллированной водой, подкисленной раствором HNO₃(1·1) (1 см³ на 100 см³ воды).

Мешающие влияния. Определению мешают катионы меди, висмута и кобальта. В обычных водах их концентрации незначительны, их влиянием можно пренебречь.

Для устранения мешающего влияния высокого содержания органических соединений и труднорастворимых комплексов железа поступают следующим образом: к 50 см³ пробы добавляют по 1 см³ концентрированных серной и азотной кислот и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Пробу разбавляют, доводя дистиллированной водой до 50 см³, прибавляют 2,5 см³ 0,1 н раствора перманганата калия и далее проводят определение ниже описанным методом.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4 , раствор 1:2. К двум объемам воды приливают один объем H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Кислота соляная концентрированная HCl (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$).

Кислота соляная HCl , раствор 1:1. К одному объему воды осторожно приливают один объем HCl (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$).

Кислота щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, раствор 0,1 н. 0,63 г щавелевой кислоты растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3 .

Калия перманганат KMnO_4 , раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Калия (аммония) роданид KSCN (NH_4SCN), раствор 200 г/дм^3 . 20 г роданида калия (аммония) растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3 .

Ацетатный буферный раствор – получают смешиванием равных объемов растворов А и Б.

Раствор А – натрий уксуснокислый CH_3COONa , раствор 1 н. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 68 г соли, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б – кислота уксусная CH_3COOH , раствор 5,5 н. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 159 см^3 кислоты и доливают водой до метки.

Стандартный раствор Fe^{2+} , $0,1 \text{ мг/см}^3$. $0,702 \text{ г}$ соли Мора $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворяют в воде, подкисленной 2 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объем до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 .

Рабочий стандартный раствор Fe^{2+} , $0,005 \text{ мг/см}^3$. 25 см^3 стандартного раствора вводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем водой до метки. Рабочий раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Проведение анализа

Согласно табл. 5.6 отбирают необходимый объем хорошо перемешанной и профильтрованной пробы, помещают в колбу для кипячения и доводят объем дистиллированной водой до 50 см^3 .

В пробу добавляют $2,5 \text{ см}^3$ разбавленной серной кислоты, $2,5 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия и кипятят смесь 5 мин. Горячий раствор обесцвечивают щавелевой кислотой (0,1 н) и осторожно по каплям прибавляют к нему раствор перманганата калия (0,1 н) до повторного возникновения розового окрашивания.

Таблица 5.6

**Ориентировочный объем воды для определения Fe
в зависимости от его содержания**

Концентрация Fe, мг/дм ³	V пробы, см ³
0,05–4,0	50
4,1–8,0	25
8,1–20,0	10

При наличии мути раствор после охлаждения фильтруют. Объем фильтрата доводят до 50 см³.

К фильтрату в цилиндре прибавляют 2,5 см³ разбавленной соляной кислоты, перемешивают, приливают 5 см³ раствора роданида и после перемешивания сразу измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 2 см при $\lambda = 490$ нм. Вводят поправку на оптическую плотность холостой пробы, приготовленной таким же образом с 50 см³ дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В колбы для кипячения ($V = 250$ см³) отбирают 0; 0,5; 1,0; 2,0; ...; 40,0 см³ рабочего стандартного раствора соли железа, что соответствует в пробе 0; 0,0025; 0,005; ...; 0,2 мг/см³, доводят объем дистиллированной водой до 50 см³. Далее поступают как при проведении анализа.

По полученным данным строят калибровочный график, на оси абсцисс откладывают значения массовой доли железа в пробе. На оси ординат соответствующие показания оптической плотности растворов с учетом оптической плотности “холостой пробы”.

Обработка результатов

Содержание железа (в мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация Fe в пробе, найденная по калибровочному графику с учетом холостой пробы, мг/см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

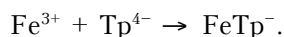
Допустимые расхождения между повторными определениями не должны превышать 25 %.

Пример. Объем пробы $V = 50$ см³; оптической плотности пробы с поправкой на холостой опыт ($0,385 - 0,085 = 0,30$) по калибровочному графику соответствует массовая концентрация железа в пробе 0,0875 мг/см³:

$$X = 0,0875 \cdot 1000 / 50 = 1,75 \text{ мг/дм}^3.$$

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сущность метода. Метод основан на способности ионов окисного железа (Fe^{3+}) образовывать с трилоном Б комплексное соединение по схеме



Определение окисного и закисного железа выполняют в одной пробе воды. В присутствии индикатора – сульфосалициловой кислоты, трилоном Б оттитровывают ион окисного железа (Fe^{3+}). Затем закисное железо (Fe^{2+}) окисляют надсернокислым аммонием (калием) и раствор вновь титруют трилоном Б.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота соляная концентрированная HCl (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$).

Кислота соляная HCl , раствор ~1 н. $86 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$) вносят в мерный цилиндр с водой, доводят объем до 1 дм^3 .

Кислота сульфосалициловая $\text{HO}_3\text{S}(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, раствор 100 г/дм^3 . 10 г сульфосалициловой кислоты растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3 .

Аммиак NH_4OH , раствор ~1 н. 15 см^3 25%-ного водного раствора аммиака доводят водой в мерном цилиндре до 100 см^3 .

Аммоний (калий) надсернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Метилловый фиолетовый раствор $0,5 \text{ г/дм}^3$. $0,05 \text{ г}$ индикатора растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3 .

Стандартный раствор железа, 1 мг/см^3 . $0,702 \text{ г}$ соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворяют в воде, подкисленной $2 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$), в мерной колбе вместимостью 100 см^3 , объем доводят до метки.

Трилон Б (соль динатриевая этилендиамина – N, N, N', N' – тетрауксусной кислоты, двуводная), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, раствор $0,05 \text{ М}$. $18,612 \text{ г}$ трилона Б растворяют в воде и доводят объем до 1 дм^3 или из стандарт-титра с соответствующим разбавлением. Если раствор мутный, его фильтруют. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Титр трилона Б определяют по стандартному раствору железа, как описано в проведении анализа, вычисляют по формуле

$$T = V_1 \cdot c / V_2,$$

где V_1 – объем пробы стандартного раствора железа, см^3 ; c –

массовая концентрация стандартного раствора железа, мг/см³;
 V_2 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

Выполняют не менее трех титрований и вычисляют средний результат.

Проведение анализа

Отбирают аликвоту хорошо перемешанной и профильтрованной пробы, помещают в колбу, доводят объем до 50 см³ водой. Прибавляют 1–2 капли метилового фиолетового. Устанавливают рН раствора 1,2÷1,3, окраска его при этом – зелено-голубая (контроль визуальный и по индикаторной бумаге типа “Рифан”, рН = 0,3÷2,2).

Если раствор после добавления метилового фиолетового имеет синий (рН = 1,5÷2,0) или фиолетовый цвет (рН > 2), то по каплям добавляют HCl (1 н) до установления необходимого рН раствора. Если раствор желтый или с желтым оттенком (рН = 0,5÷1,0), то по каплям добавляют водный раствор аммиака.

Подготовленную таким образом пробу нагревают до 60–70 °С, приливают 1 см³ раствора сульфосалициловой кислоты. При наличии Fe³⁺ появляется красно-фиолетовая окраска раствора. Содержимое колбы титруют 0,05 м раствором трилона Б до исчезновения розового оттенка.

Оттитрованный раствор нагревают до 60–70 °С и прибавляют ~0,1 г надсернистого аммония (калия). При этом Fe²⁺ окисляется до Fe³⁺ и за счет образования сульфосалицилата железа раствор снова приобретает красно-фиолетовый цвет. Раствор вновь титруют трилоном до исчезновения розовой окраски. По окончании титрования проверяют полноту окисления Fe²⁺ добавлением новой порции ~0,1 г надсернистого аммония, если нужно, раствор дотитровывают. Титрование считают законченным, если после добавления очередной порции персульфата на титрование идет не более 1–2 капель трилона.

Обработка результатов

Массовую концентрацию окисного железа X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = V_1 \cdot T \cdot 1000 / V,$$

где V – объем пробы воды, взятый на определение, см³; V_1 –

объем раствора трилона Б, израсходованный на определение Fe^{3+} , см^3 ; T – титр трилона Б, $\text{мг}/\text{см}^3$.

Массовую концентрацию закисного железа ($\text{мг}/\text{дм}^3$) вычисляют по той же формуле

$$X_{\text{Fe}^{3+}} = V_2 \cdot T \cdot 1000 / V,$$

где V_2 – объем раствора трилона Б, израсходованный на определение Fe^{2+} , см^3 .

Массовую концентрацию окисного железа ($\text{мг}/\text{дм}^3$) можно вычислить без учета титра по формуле

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = V_1 \cdot M \cdot 1000 \cdot 55,86 / V,$$

где M – молярность трилона Б (0,05); 55,85 – молярная масса Fe , мг .

Так же рассчитывают массовую концентрацию закисного железа.

Допустимые расхождения между повторными определениями не должны превышать 25 %.

Пример. Объем пробы $V_1 = 50 \text{ см}^3$; объем трилона Б, израсходованный на определение Fe^{3+} , $V_2 = 0,9 \text{ см}^3$; объем трилона Б, израсходованный на определение Fe^{2+} , $V_3 = 1,6 \text{ см}^3$; $T = 2,8 \text{ мг}/\text{см}^3$.

$$X_{\text{Fe}^{3+}} = 0,9 \cdot 2,8 \cdot 1000 / 50 = 54,40 \text{ мг}/\text{дм}^3;$$

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = 1,6 \cdot 2,8 \cdot 1000 / 50 = 98,60 \text{ мг}/\text{дм}^3.$$

Г л а в а 6

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА, ГИДРОСУЛЬФИДОВ, СУЛЬФИДОВ

Главным источником сероводорода и сульфидов в поверхностных водах являются восстановительные процессы, протекающие при биохимическом окислении и разложении органических соединений естественного происхождения (планктон, водоросли и др.) и поступающих со сточными водами (хозяйственно-бытовыми, пищевой, металлургической, химической и др. промышленности). Процессы восстановления интенсивно протекают в придонных слоях водоемов в условиях слабого перемешивания масс и дефицита кислорода.

В подземных водах нефтегазоносных структур в комплексе с другими компонентами (HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2) сероводород может являться косвенным показателем продуктивности отложений, как продукт окислительно-восстановительных процессов на контакте углеводороды – вода. Наиболее распространены биохимические реакции под действием сульфатредуцирующих бактерий в анаэробных условиях, в результате которых образуются кислые газы – H_2S , CO_2 . Глубокая инфильтрация поверхностных вод стимулирует процессы окисления углеводородов в плане микробиологического заражения и охлаждения глубоких водоносных горизонтов. Появление сероводорода характерно при заводнении залежей и насосной эксплуатации.

Другим источником высокого содержания сероводорода в углеводородных залежах (Россия, США, Франция) являются термokatалитические процессы, ведущие к разложению сероорганических соединений. Прослеживается связь высоких концентраций сероводорода с литологией пород: в карбонатных отложениях его гораздо больше, чем в терригенных.

Сероводород в попутных водах эксплуатационных скважин является причиной коррозионных разрушений, интенсивность

которых зависит от концентрации в водах и парциального давления в газах, поэтому определение его в водах на стадии разведочного бурения позволяет предусмотреть антикоррозийные мероприятия при обустройстве промыслов.

Водная фаза эксплуатационных скважин подземных хранилищ газа также содержит сероводород и продукты сероводородной коррозии.

Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом “тухлых яиц”, тяжелее воздуха, плотность 1,19 г/м³. Хорошо растворим в воде. Сероводород – яд, сильно действующий на центральную нервную систему. Порог ощущения запаха 0,012–0,03 мг/м³. При концентрации сероводорода свыше 1000 мг/м³ наступает мгновенная смерть. Санитарными нормами установлены предельно-допустимые массовые концентрации (ПДК): в воздухе рабочей зоны – 10 мг/м³, в атмосферном воздухе населенных мест среднесуточная ПДК – 0,008 мг/м³.

Сероводород придает воде неприятный запах и привкус. Наличие его в водах служит показателем сильного загрязнения водоема органическими компонентами. Для водоемов санитарно-бытового и рыбохозяйственного пользования наличие сероводорода и сульфидов в воде недопустимо (ПДК – отсутствие).

В природных водах, наряду со свободным сероводородом (H₂S) могут присутствовать гидросульфид – (HS⁻), тиосульфат – (S₂O₃²⁻) и сульфит ионы (SO₃²⁻). Содержание последних двух невелико и при обычных анализах их определение не производится. Содержание H₂S и HS⁻ колеблется в широких пределах.

Приводится объемный йодометрический метод определения суммы всех форм серы (H₂S + HS⁻ + S₂O₃²⁻ + SO₃²⁻), результаты условно выражаются в виде H₂S + HS⁻.

В зависимости от характера серы содержание H₂S и HS⁻ ориентировочно определяют согласно рис. 6.1 и следующим данным:

pH.....	5,0	5,5	6,0	6,2	6,4	6,6	7,0	8,0	9,0
H ₂ S от суммы H ₂ S + HS ⁻	100	97	95	91	86	83	64	15	2

Настоящая методика внедрена на промысле Астраханского газоконденсатного месторождения для работ с пластовыми водами и растворами, выносимыми эксплуатационными скважинами попутно с газом и газовым конденсатом.

Отбор проб. Пробу следует обрабатывать сразу после отбора, при отсутствии условий пробу консервируют. Для этого

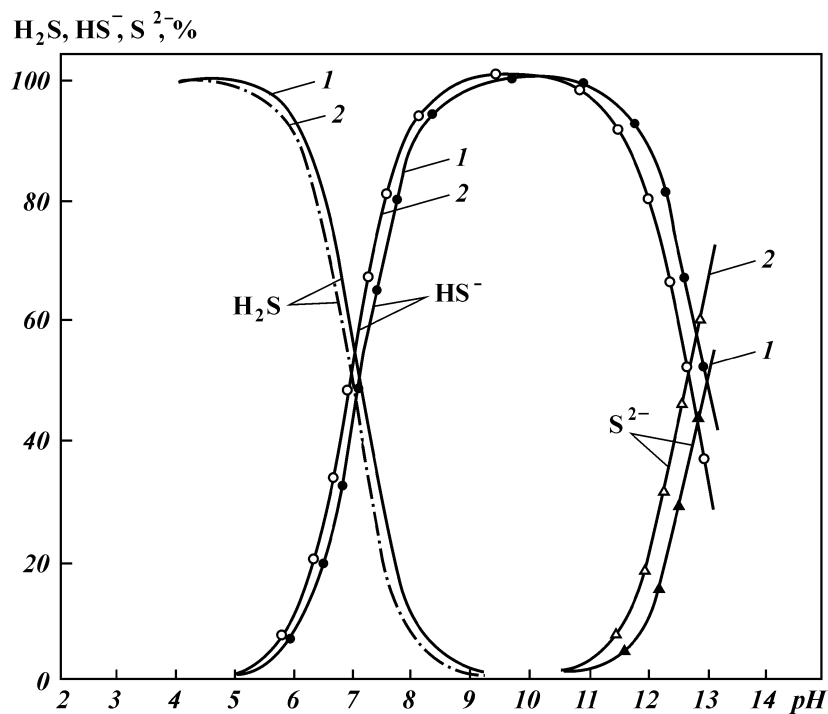


Рис. 6.1. График соотношений между различными формами сероводородной кислоты в природных водах в зависимости от pH и ионной силы μ (по данным А.А. Резникова, Е.П. Муликовской и др. 1970):
 1 — $\mu = 0,0005$ (соответствует минерализации 20–43 мг/дм³); 2 — $\mu = 0,1$ (соответствует минерализации 4–6 мг/дм³)

в пустую склянку вместимостью 1000 см³ наливают 10 см³ раствора уксуснокислого кадмия или цинка.

Пробу отбирают через шланг, опущенный до дна сосуда в консервант из среднего слоя отбираемой жидкости. По мере наполнения сосуда под пробку шланг поднимают, закрывают пробкой, содержимое взбалтывают и отправляют на анализ.

При возможности через бутылку пропускают 2–3 объема воды (шланг опущен до дна), постепенно поднимают его и добавляют консервант пипеткой, также опуская ее до дна.

Перевод глубинных проб во избежание их контакта с воздухом проводят после дегазации пробы непосредственно из пробоотборника также через шланг, опущенный в консервант, заполняя посуду под пробку.

Для получения большого объема кондиционной информации

Таблица 6.1

**Ориентировочный объем проб на анализ
в зависимости от предполагаемого содержания
H₂S + HS⁻ – ионов в воде проводится в
зависимости от концентрации**

Массовая концентрация H ₂ S+HS ⁻ , мг/дм ³	Объем пробы для консервации, см ³
0,1–100	400
100–1000	100
1000 и выше	20–10

при высоком содержании кислых газов исследования проводят непосредственно на объекте с применением пробоотборников ПД-ЗМ (ПД-03) в антикоррозийном исполнении. Ориентировочный объем проб на анализ показан в табл. 6.1.

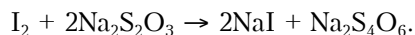
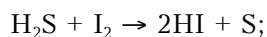
При высоких концентрациях сероводорода в водах объем отбираемой пробы может быть меньше 10 см³ при том же объеме консерванта – 100 см³.

Учитывая жесткие условия при отборе проб на сероводородсодержащих объектах, посуду с консервантом взвешивают в лаборатории до и после отбора пробы.

Качественное определение

Очень малые концентрации свободного сероводорода (0,1 мг/дм³) можно обнаружить по специфическому запаху и качественной реакции по свинцовой бумаге. Сульфиды обнаруживаются после подкисления и нагревания пробы, при этом индикаторную полоску свинцовой бумаги смачивают дистиллированной водой и кладут на края стаканчика с пробой – при наличии в пробе сероводорода полоска почернеет.

Сущность метода. Содержание общего H₂S в минеральных водах определяют йодометрическим методом, который основан на окислении сернистых соединений раствором йода в кислой среде. Избыток йода оттитровывается раствором тиосульфата натрия известной концентрации. Реакция протекает по уравнению:



В число сернистых соединений, титруемых йодом, входят свободный сероводород, ионы S²⁻, HS⁻, продукты окисления H₂S, ионы S₂O₃, SO₃²⁻.

В консервированной с уксуснокислым кадмием пробе вся сульфидная сера находится в виде осадка сульфида кадмия. При разложении его кислотой выделяется сероводород, который поглощается титрованным раствором йода.

Мешающие влияния. Определению мешают растворенные неорганические и органические компоненты, реагирующие с йодом. Их влияние устраняют осаждением сероводорода уксуснокислым кадмием при консервации пробы.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кадмий уксуснокислый $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (для консервации проб). Растворяют 35 г безводного $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в небольшом количестве воды, приливают 40 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до 1 дм³.

Кислота HCl , раствор 1 : 1. В термостойкой посуде к 100 см³ дистиллированной воды приливают 100 см³ кислоты (плотность – 1,19 г/см³).

Натрий серноватистокислый $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворы 0,1 и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим добавлением.

Крахмал, индикатор, раствор 10 г/дм³. 1 г крахмала растворяют в 100 см³ воды, доводят до кипения. Раствор фильтруют.

Йод I_2 , растворы 0,1 и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующими разбавлениями.

При отсутствии резких колебаний температуры концентрация раствора йода достаточно стабильна, но проверять ее требуется обязательно в день выполнения анализа.

Калия бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворы 0,1 и 0,01 н. Раствор 0,1 н готовят из стандарт-титра или 4,904 г соли, высушенной при 105 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят до метки. Раствор 0,01 н готовят соответствующим разбавлением 0,1 н раствора.

Калия йодид KI , раствор, 150 г/дм³. 15 г KI растворяют в воде в мерном цилиндре вместимостью 100 см³, объем доводят до метки.

Кислота серная H_2SO_4 , раствор 1 : 4 20 см³ H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см³) приливают к 80 см³ воды термостойком стакане.

Приготовление водного раствора уксусной кислоты. Для приготовления 10 % раствора уксусной кислоты наливают в мерный цилиндр вместимостью 100 см³ дистиллированную воду около 60–70 см³, затем вливают тонкой струйкой 10 см³ уксусной кислоты, перемешивают раствор стеклянной па-

лочкой и доводят объем дистиллированной водой до метки 100 см³.

Установка поправочного коэффициента нормальности Na₂S₂O₃. В коническую колбу с притертой пробкой наливают 100 см³ воды, прибавляют 10 см³ раствора KI (150 г/дм³), 5 см³ серной кислоты (1:4) и 20 см³ раствора бихромата калия. После перемешивания раствор выдерживают в темноте 5 мин, затем титруют раствором натрия серноватистокислого до соломенно-желтого цвета, в конце титрования с 5 каплями крахмала до обесцвечивания. Поправочный коэффициент рассчитывают: $K = 20 : V$, где V – объем Na₂S₂O₃, израсходованный на титрование, см³.

Пример. На титрование 20 см³ н раствора K₂Cr₂O₇ израсходовано 20,2 см³ н раствора Na₂S₂O₃.

$$K = 20 : 20,2 = 0,99.$$

Титрование проводят в трех параллельных пробах и берут среднее значение K . Проверку K производят 1 раз в неделю.

Проведение анализа. В колбу с притертой пробкой всыпают предварительно взвешенный кристаллический KI в количестве 1 г, вливают 1–2 см³ дистиллированной воды, подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты и добавляют 10–30 см³ 0,1 н раствора йода (йодная зарядка). Отмеривают в зарядку 5–10 см³ испытуемой пробы, тщательно взбалтывают, закрывают склянку пробкой и дают постоять в темном месте 10 минут. Далее титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем прибавляют 1 см³ раствора крахмала, цвет становится сине-фиолетовым. Слегка взбалтывая колбу с исследуемым раствором, продолжают добавлять из бюретки титрант до полного обесцвечивания раствора. Изменение проводят три раза, за результат принимают среднее.

Одновременно проводят холостое определение с 50 см³ дистиллированной воды.

При больших концентрациях соединений серы нижний слой жидкости с осадком разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 200–500 см³, интенсивно встряхивают, берут из него аликвоту сухой пипеткой и определяют сероводород как указано выше, применяя 0,1 н растворы натрия серноватистокислого и йода. Определение проводят 2–3 раза до получения сходимых результатов.

Холостое определение делают с 0,1 н растворами йода и натрия серноватистокислого.

Обработка результатов

Массовую концентрацию $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot n \cdot K \cdot 1000 \cdot 17 / (V - V_3),$$

где V – общий объем пробы, см³; V_1 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование холостой пробы, см³; V_2 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование пробы, см³; V_3 – объем консерванта $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, см³; K – поправочный коэффициент нормальности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; n – нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 17 – эквивалентная масса сероводорода, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями: 0,1 мг/дм³ при массовой концентрации до 1 мг/дм³; 0,3 мг/дм³ при массовой концентрации от 1 до 4 мг/дм³; 8 % относительных – при более высоких концентрациях.

Пример. Общий объем пробы $V = 460$ см³; объем 0,01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование холостой пробы $V_1 = 18$ см³; объем, израсходованный на титрование исследуемой пробы, $V_2 = 17,1$ см³; объем консерванта $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $V_3 = 100$ см³; $K = 1$; $n = 0,01$.

$$X = (18 - 17,1) \cdot 0,01 \cdot 1 \cdot 17 \cdot 1000 / (460 - 100) = 0,43 \text{ мг/дм}^3.$$

При высоком содержании сероводорода, когда осадок разбавляют в мерной колбе, X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot n \cdot K \cdot 1000 \cdot 17 \cdot b / a \cdot (V - 100),$$

где a – объем аликвоты, см³; b – объем колбы, в которой разбавляют осадок, см³.

Пример. Осадок разбавлен в колбе вместимостью 500 см³; на титрование 5 см³ аликвоты пошло 16,6 см³ 0,1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; на титрование холостой пробы – 17,4 см³; общий объем пробы – 150 см³.

$$X = (17,4 - 16,6) \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 500 / 5(150 - 100) = 2720 \text{ мг/дм}^3.$$

При высоких концентрациях сероводорода, когда пробу взвешивают, что характерно для конденсационных вод Астраханского ГКМ, X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot n \cdot K \cdot 1000 \cdot 17 \cdot d^{20} / (m_1 - m_2),$$

где d^{20} – плотность исследуемой воды при $t = 20$ °С, г/см³; m_1 – масса склянки с консервантом и пробой, г; m_2 – масса склянки с консервантом, г.

Массовую концентрацию $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ X (мг/дм³) в объемную X_1 (%) при 20 °С пересчитывают по формуле

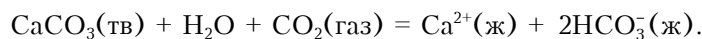
$$X_1 = 0,07 \cdot X,$$

где 0,07 – пересчетный коэффициент.

Пример. $X = 27,2$ мг/дм³; $X_1 = 0,07 \cdot 27,2 = 1,9$ % объемных в 1 дм³ исследуемой воды.

6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Углекислота – важнейший компонент подземных вод, определяющий их способность растворять минералы и породы преимущественно карбонатного и сульфатного состава. Схема растворения карбонатных пород:



Для существования в растворе определенных концентраций HCO_3^- необходимо присутствие равновесного количества свободной углекислоты. Если содержание свободной углекислоты в воде больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ произойдет его растворение до состояния равновесия. Если же содержание свободной углекислоты в воде окажется меньшим, чем нужно для равновесия, то, наоборот, из воды будет выпадать $\text{CaCO}_3(\text{тв})$.

Избыточную часть свободной углекислоты, которая расходуется на реакцию с CaCO_3 и обеспечивает его растворение называют агрессивной углекислотой. Иными словами, агрессивная углекислота – это кислота, способная переводить в раствор карбонат кальция. В табл. 6.2 приведены расчетные дан-

Таблица 6.2

Количество HCO_3^- , находящееся в равновесном состоянии со свободной CO_2 , мг/дм³

$\text{OH}_{2(\text{своб})}$	HCO_3^-	$\text{CO}_{2(\text{своб})}$	HCO_3^-	$\text{CO}_{2(\text{своб})}$	HCO_3^-
1	80	12	220	40	320
2	120	14	230	45	330
3	140	16	240	50	340
4	160	18	250	60	360
5	170	20	260	70	380
6	180	25	280	80	390
8	200	30	290	90	410
10	210	35	300	100	420

ные для определения равновесных концентраций CO_2 при различных содержаниях HCO_3^- , позволяющие установить присутствие агрессивной кислоты в подземных водах.

Пример. В воде определено HCO_3^- – 244 мг/дм³ и $\text{CO}_{2(\text{своб})}$ – 40 мг/дм³. Из таблицы следует, что 40 мг/дм³ $\text{CO}_{2(\text{своб})}$ находится в равновесии с 320 мг/дм³ HCO_3^- , а в исследуемой воде количество HCO_3^- значительно меньше, значит вода содержит агрессивную уголекислоту.

Агрессивная уголекислота является одной из основных причин коррозионных разрушений всех газовых коммуникаций, как металлических так и цементных, основным агентом при развитии процессов солеотложения на промыслах.

Распространенный источник уголекислоты в водах – органическое вещество. При абиогенном и биогенном превращении его обязательным продуктом является уголекислота. Вместе с HCO_3^- , H_2S , SO_4^{2-} она может рассматриваться как локальный показатель нефтегазоносности.

Большое количество диоксида углерода поступает в пластовые воды в результате метаморфизма карбонатных и магматических пород; важную роль играет уголекислота, поступающая из магмы.

Для определения агрессивной уголекислоты ($\text{CO}_{2\text{агресс}}$) применяют метод нейтрализации.

Отбор проб. Пробу воды отбирают в чистую, сухую бутылку вместимостью 0,2–0,25 дм³, в которую предварительно насыпают 2–3 г консерванта CaCO_3 .

Сущность метода. Метод основан на способности вод, содержащих агрессивную уголекислоту, растворять углекислый кальций. В результате происходит увеличение концентрации гидрокарбонат-ионов по сравнению с их концентрацией в пробе на общий анализ.

Реактивы. Применяют реактивы, используемые при определении щелочности; углекислый кальций CaCO_3 .

Проведение анализа

Пробу, содержащую углекислый кальций, встряхивают в течение 30 мин.

После отстоя пробу фильтруют декантацией. Первую порцию фильтрата отбрасывают. В следующих 50 см³ фильтрата определяют содержание гидрокарбонатов, как при определении в пробе на общий анализ.

Обработка результатов

Массовую концентрацию агрессивной углекислоты X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot n \cdot K \cdot 1000 \cdot 22 / V,$$

где a – объем кислоты, пошедший на титрование пробы, консервированной карбонатом кальция, см³; b – объем кислоты, пошедший на титрование при определении гидрокарбонат-иона из пробы на общий анализ, см³; V – объем пробы, взятый для титрования, см³; n – нормальность кислоты; K – поправочный коэффициент нормальности кислоты; 22 – эквивалентная масса CO_2 , мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями 2 мг/дм³.

Пример. На титрование гидрокарбонатов 50 см³ пробы пошло 9,3 см³ 0,1 н HCl $K = 1$; общей пробы – 5,4 см³.

$$X = (9,3 - 5,4) \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 22 / 50 = 171,6 \text{ мг/дм}^3.$$

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

Содержание растворенного кислорода определяют в чистых поверхностных водах и сточных, очищенных химическим или биохимическим способами перед сбросом их в водоемы. При смешении таких вод с водами водоемов содержание кислорода не должно быть ниже минимально допустимой концентрации (для рыбохозяйственных водоемов 5 мг O_2 /дм³).

Кислород определяют также в неочищенных сточных водах, если низкое содержание в них примесей допускает непосредственный сброс в водоем.

Данные по массовой концентрации кислорода необходимы для оценки коррозионных свойств стоков при закачке в пласт, при определении биохимического потребления кислорода в сточных водах.

Растворимость кислорода в воде понижается с повышением температуры и понижением давления, зависит от минерализации:

Температура, °C	0	10	20	30
Уменьшение растворимости (мг/дм ³) на каждые 1000 мг солей	0,08405	0,06217	0,04777	0,04085

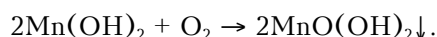
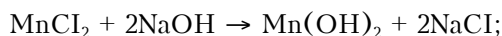
Приводится йодометрический метод определения растворенного кислорода по Винклеру, позволяющий определять его при содержании не ниже 0,2–0,3 мг/дм³.

Отбор проб. Из водоемов пробы отбирают батометром, к крану которого прикреплена резиновая трубка.

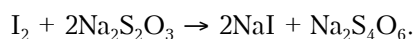
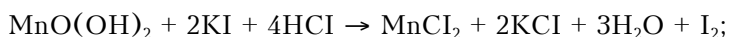
Пробы стоков из шламонакопителей, бочек, емкостей отбирают ведром из среднего слоя по высоте жидкости.

В обоих случаях пробы переводят в ополоснутую 2–3 раза исследуемой водой склянку сифоном, опущенным до дна склянки, наполняют ее до краев, пропуская 1–3 объема воды. Наличие пузырьков на стенках не допускается. В отобранную пробу пипетками вводят 2 см³ раствора соли марганца, погружая пипетку до середины склянки (по мере выливания раствора пипетку поднимают вверх), затем 2 см³ щелочного раствора йодистого калия, погружая пипетку под уровень пробы. Склянку закрывают пробкой, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, и несколько раз переворачивают вверх дном для равномерного перемешивания содержимого.

Сущность метода. Метод основан на взаимодействии гидроксида марганца в щелочной среде (щелочной раствор йодистого калия) с растворенным в воде кислородом, который связывается количественно, образуя нерастворимое в воде коричневого цвета соединение четырехвалентного марганца:



При добавлении кислоты четырехвалентный марганец вновь восстанавливается в двухвалентный, окисляя йодистый калий до свободного йода. Количество йода эквивалентно содержанию растворенного в воде кислорода и определяется титриметрически раствором натрия серноватистокислого:



Мешающие влияния. Определению мешают взвешенные вещества, которые адсорбируют йод на своей поверхности или химически взаимодействуют с ним. В этих случаях пробу отбирают отдельно в стеклянную бутылку вместимостью 1 дм³ с притертой пробкой до краев, закрывают и отстаивают взвешенные вещества не более 10 мин. При этом пробу не следует оставлять на прямом солнечном свете или вблизи источника тепла. Прозрачную пробу над осадком сифоном переводят в тарированную кислородную склянку, пропуская ~1,5–2 объема, фиксируют кислород, как описано при отборе проб, и закрывают склянку пробкой так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха.

Продолжительное отстаивание взвешенных веществ (> 10 мин) приводит к снижению концентрации кислорода в пробе. В этом случае пробу осветляют гидроксидом алюминия. Стекланную бутылку наполняют до краев, в расчете на 1 дм^3 пробы пипеткой вводят 10 см^3 раствора сульфата алюминия-калия (100 г/дм^3) и 2 см^3 раствора аммиака (25%-ного). Бутылку закрывают так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, перемешивают содержимое в течение 1 мин. Осадок отстаивают ~ 10 мин, прозрачный слой сифоном переводят в кислородную склянку и фиксируют кислород, как указано выше.

В пробах, содержащих плохо осаждающиеся взвешенные вещества, вследствие интенсивной жизнедеятельности присутствующих микроорганизмов может быть снижено содержание кислорода.

Осветление проб в этих случаях производят при одновременном прибавлении токсичного вещества. Пробу отбирают как указано выше, прибавляют пипетками 10 см^3 раствора сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (II) и 10 см^3 раствора сульфата алюминия-калия (в расчете на 1 дм^3 пробы). Закрывают бутылку пробкой, не оставляя пузырьков воздуха, содержимое хорошо перемешивают. Затем прибавляют 5 см^3 раствора гидроксида натрия (2 н). Прозрачный слой сифонируют в кислородную склянку и фиксируют кислород.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, свежепрокипяченную и охлажденную до комнатной температуры дистиллированную воду.

Алюминия-калия сульфат $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, раствор 100 г/дм^3 . 10 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре, объем доводят до 100 см^3 .

Аммиак NH_4OH , водный раствор, 25%-ный.

Кислота сульфаминовая $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Ртуть хлорид (II) HgCl_2 .

Раствор сульфаминовой кислоты и хлорида ртути (II). 32 г $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ растворяют в 450 см^3 воды; 54 г HgCl_2 растворяют при нагревании в 450 см^3 воды. Оба раствора смешивают и доводят объем водой до 1 дм^3 .

Натрия гидроксид NaOH , раствор 2 н. Растворяют 8 г щелочи в воде в мерном цилиндре, после охлаждения объем доводят до 100 см^3 .

Кислота соляная HCl , раствор 2:1. 200 см^3 HCl (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$) прибавляют к 100 см^3 воды. Можно использовать раствор H_2SO_4 (1:4). Один объем H_2SO_4 (плотность – $1,84 \text{ г/см}^3$) добавляют к четырем объемам воды.

Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, индикатор, раствор 5 г/дм^3 . $0,5 \text{ г}$ рас-

творимого крахмала добавляют к 100 см³ воды и нагревают до кипения. Раствор готовят ежедневно или консервируют добавлением 1–2 капель одного из консервантов: хлороформа, амилowego спирта, салициловой кислоты.

Проверка чистоты NaOH. 5 г NaOH, отмытого от поверхностного слоя водой, растворяют в 10 см³ воды. К 1 см³ полученного раствора добавляют 100 см³ воды, 0,2 г проверенного на чистоту KI, 5 см³ раствора HCl (2:1) и 1 см³ раствора крахмала (5 г/дм³). Реактив пригоден для применения, если в течение 5 мин не появляется синяя окраска. В противном случае 50 г предварительно отмытого водой NaOH растворяют в 30–40 см³ воды и кипятят в течение 10 мин с металлическим алюминием. Раствор отстаивают и сифоном сливают.

Калий йодистый KI.

Проверка чистоты KI. 1 г сухого KI растворяют в 50 см³ воды, приливают 10 см³ раствора HCl (2:1), 1 см³ раствора крахмала и добавляют 100 см³ воды. Если в течение 5 мин раствор не синеет, реактив пригоден для использования. В противном случае для очистки 15 г KI растворяют в 10 см³ воды, продувают током CO₂, плотно закрывают пробкой и оставляют в темноте на 2–3 сут. Затем к раствору добавляют крахмал (0,5–1 г), растертый в ступке с 10 см³ воды. Раствор встряхивают и быстро фильтруют через бумажный фильтр. Раствор при стоянии не должен приобретать желтую окраску.

Калий йодистый KI, раствор 150 г/дм³. 15 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре, объем доводят до 100 см³.

Калий йодистый KI, щелочной раствор. 15 г KI растворяют в 20 см³ воды. 50 г NaOH (или 70 г KOH) растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают, объем доводят водой в мерной колбе до 100 см³. Мутный раствор фильтруют или отстаивают в течение 15–20 дн., сливают прозрачный слой сифоном. Хранят в склянке из темного стекла.

Марганец хлористый MnCl₂ · 4H₂O, раствор. 210 г соли растворяют в 200 см³ воды, раствор фильтруют и доводят объем до 500 см³. Могут быть использованы MnSO₂ · 4H₂O (240 г) или MnSO₄ · 2H₂O (200 г), которые готовят так же.

Проверка и очистка реактивов. К 100 см³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора MnCl₂, 0,2 г сухого KI, 5 см³ раствора HCl (2:1) и 1 см³ раствора крахмала (5 г/дм³). Отсутствие синей окраски (через 10 мин) указывает на чистоту реактива. Если раствор синеет, для очистки добавляют 0,5–1 г безводного Na₂CO₃ (в расчете на 100 см³ раствора), хорошо

перемешивают, отстаивают в течение суток, затем фильтруют. Так же проводят проверку и очистку раствора MnSO_4 .

Калий двуххромовокислый $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, раствор 0,02 н. Готовят 0,1 н раствор из стандарт-титра с последующим разбавлением в 5 раз или 0,9808 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят до метки.

Натрий серноватистоокислый $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, раствор 0,02 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением или 5 г соли растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят до метки.

Определение поправочного коэффициента нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 100 см³ воды, 10 см³ раствора KI (150 г/дм³), точно пипеткой 20 см³ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,02 н) и 10 см³ раствора HCl (2:1) или 5 см³ раствора H_2SO_4 (1:4). Раствор хорошо перемешивают и титруют до слабо-желтой окраски, добавляют 1 см³ крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания. Определение повторяют, расхождения не должны превышать 0,05 см³. Поправочный коэффициент нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вычисляют:

$$K = V / V_1,$$

где V – объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, см³ (20 см³); V_1 – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, см³.

Посуда для отбора проб. Пробы отбирают в кислородные склянки с притертыми пробками вместимостью 125–250 см³, которые предварительно калибруют. Для этого чисто вымытую и высушенную склянку вместе с пробкой взвешивают с точностью до 0,01 г, наполняют ее до краев дистиллированной водой, закрывают пробкой так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, склянку вытирают и снова взвешивают. Объем склянки V (см³) рассчитывают:

$$V = (P_1 - P) / d,$$

где P – масса пустой склянки, г; P_1 – масса склянки с водой, г; d – плотность дистиллированной воды при температуре взвешивания, г/см³ (d при 15; 20; 25 °С соответственно равна 0,998; 0,997; 0,996 г/см³).

Проведение анализа

Осадку в пробе с зафиксированным кислородом дают отстояться не менее 10 мин и не более суток. Затем в колбу пипеткой, погружая ее до осадка, приливают 5 см³ раствора HCl

(2:1). Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет. Склянку закрывают пробкой, содержимое тщательно перемешивают, переливают в коническую колбу для титрования и титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтого цвета. Приливают 1 см^3 раствора крахмала и титруют до исчезновения окраски. Часть оттитрованной жидкости переливают в кислородную склянку, ополаскивают ее и вновь сливают обратно в колбу. Если проба не перетитрована, раствор снова синеет. Его дотитровывают до обесцвечивания.

Обработка результатов

Массовую концентрацию кислорода X (мг/дм^3) рассчитывают:

$$X = a \cdot n \cdot K \cdot 8 \cdot 1000 / (V - 4),$$

где a – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование, см^3 ; n – нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; K – поправочный коэффициент нормальности; 8 – эквивалентная масса кислорода, мг ; $(V - 4)$ – объем кислородной склянки за вычетом 4 см^3 добавленных реактивов при фиксации кислорода, см^3 .

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Пример. Объем кислородной склянки $V = 247,5 \text{ см}^3$; объем $0,02 \text{ н}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $K = 1$, израсходованный на титрование пробы $a = 4,5 \text{ см}^3$.

$$X = 4,5 \cdot 0,02 \cdot 1 \cdot 8 \cdot 1000 / (247,5 - 4) = 2,96 \text{ мг/дм}^3.$$

6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА (ХПК)

Химическим потреблением кислорода (ХПК) называется величина, выражаемая в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление содержащихся в воде органических и неорганических восстановителей сильными окислителями (бихромат, перманганат и др.).

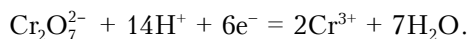
Результаты определения окисляемости одной и той же воды с применением разных окислителей различны. Это зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры, рН воды и т.п. Поэтому все методы определения окисляемости условны, и получаемые результаты сравнимы лишь при соблюдении всех условий проведения определения. Наиболее полное окис-

ление достигается обработкой бихроматом в присутствии большого количества серной кислоты – бихроматная окисляемость, которую называют “химическим потреблением кислорода” – ХПК.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”, консервируют добавлением 2 см³ разбавленной 1:2 серной кислоты на каждые 100 см³ воды.

Перед определением ХПК исследуемую воду фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый горячей водой. Чтобы избежать возможной адсорбции органических веществ волокнами фильтра, первую порцию фильтрата исследуемой воды отбрасывают. В общем случае, для фильтрации лучше использовать мембранные фильтры, которые практически не выделяют в воду органических веществ и не адсорбируют их из воды. Нельзя фильтровать воду, содержащую вещества, способные улетучиваться или окисляться кислородом воздуха при фильтровании. В таких случаях фильтрование заменяют продолжительным отстаиванием воды и для анализа отбирают пипеткой верхний прозрачный слой.

Сущность метода. Метод заключается в окислении органических веществ бихроматом калия в концентрированной серной кислоте в присутствии серебряного катализатора при нагревании с последующим оттитровыванием остатка бихромата калия солью Мора. Восстановление бихромата происходит по реакции:



Окисление органических веществ в указанных условиях ускоряется и охватывает все органические вещества, идет с образованием диоксида углерода, воды и аммонийных солей. Метод применим к водам с ХПК до 700 мг О₂/дм³, при более высоких значениях – пробу разбавляют.

Мешающие влияния. Определению мешают неорганические соединения:

хлориды, влияние их устраняют маскированием сульфатом ртути (II): при концентрациях хлоридов ниже 1 г/дм³ в расчете 0,1 г HgSO₄ на 10 мг хлоридов; при концентрациях хлоридов выше 1 г/дм³ – в 15 кратном количестве по отношению к содержанию хлоридов. Одновременно в пробу вносят 5 см³ концентрированной серной кислоты для лучшего растворения сульфата ртути;

железо, сульфиды, нитриты. Их определяют отдельно. Результаты, пересчитанные на окисляемость (мг О₂/дм³), вычитают из найденной величины окисляемости пробы: 1 мг Н₂S

соответствует 0,47 мг, 1 мг NO_2^- – 0,35 мг, 1 мг Fe^{2+} – 0,14 мг кислорода.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Калия бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, раствор 0,25 н. Готовят из стандарт-титра или 12,258 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, высушенного в течение 2 ч ($t = 105^\circ\text{C}$), помещают в колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в воде, объем доводят до метки.

Ртуты сульфат HgSO_4 , кристаллический.

Серебра сульфат AgSO_4 , кристаллический.

Кислота серная H_2SO_4 , плотность – 1,84 г/см³.

Ферроин, индикатор. В колбу вместимостью 100 см³ помещают 1,485 г моногидрата 1,10, фенантролина и 0,695 г сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), растворяют в воде, объем доводят до метки.

Натрия гидроксид NaOH , раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или 1 г щелочи растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 250 см³, объем доводят водой до метки.

Кислота N-фенилантраниловая, индикатор. В колбу вместимостью 250 см³ помещают 0,25 г кислоты, растворяют в 12 см³ 0,1 н раствора гидроксида натрия, объем доводят водой до метки.

Соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раствор 0,25 н. В колбу вместимостью 1 дм³ помещают 98 г соли Мора, растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят водой до метки.

Определение поправочного коэффициента нормальности соли Мора. Отбирают 10 см³ 0,25 н раствора бихромата калия, разбавляют водой до ~250 см³, приливают 20 см³ концентрированной серной кислоты, перемешивают и после охлаждения титруют раствором соли Мора, прибавив 2–3 капли раствора ферроина или 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле

$$K = 10 / V,$$

где 10 – объем бихромата калия, взятый для определения, см³,
 V – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³.

Титрование проводят в трех параллельных пробах, берут среднее значение K .

Проведение анализа

Отбирают 20 см³ пробы (или меньший ее объем, доведенный до 20 см³ дистиллированной водой) и помещают в круглодонную колбу ($V = 250$ см³). Прибавляют 10 см³ раствора бихромата калия (0,25 н), 0,4 г сульфата серебра, очень осторожно малыми порциями вливают 30 см³ серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³), вводят несколько стеклянных бусин или кусочков пемзы, вставляют обратный холодильник и кипятят 2 ч.

Затем охлаждают, отсоединяют холодильник, приливают 100 см³ дистиллированной воды, снова охлаждают, прибавляют 2–3 капли раствора ферроина (или 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток бихромата калия раствором соли Мора до изменения окраски раствора. Параллельно проводят “холостой опыт” с 20 см³ дистиллированной воды.

В присутствии сульфидов (а также меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов) при добавлении сульфата ртути выпадает черный осадок сульфида ртути, нерастворяющийся при дальнейшей обработке. В этом случае к пробе прибавляют 10 см³ раствора бихромата (0,25 н), 5 см³ концентрированной серной кислоты, дают постоять 10–20 мин при комнатной температуре для окисления легкоокисляющихся веществ, в том числе и сернистых соединений. Затем прибавляют 1 г сульфата ртути, вводят 30 см³ серной кислоты, 0,4 г сульфата серебра и продолжают определение, как описано ранее.

Обработка результатов

Бихроматную окисляемость, X (мг O₂/дм³) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot K \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000 / V,$$

где a – объем раствора соли Мора, израсходованный на “холостой опыт”, см³; b – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы, см³; K – поправочный коэффициент нормальности раствора соли Мора; V – объем пробы, взятый для определения, см³; 8 – эквивалентная масса кислоты, мг.

Пример. Объем пробы, взятый для определения $V = 20$ см³; объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование “холостой” пробы $a = 19,5$ см³; на титрование исследуемой пробы $b = 16$ см³; $K = 0,99$.

$$X = (19,5 - 16,0) \cdot 0,99 \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000 / 20 = 346,5 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3.$$

6.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА (БПК)

Количество кислорода, израсходованное в определенный промежуток времени на аэробное биохимическое разложение органических веществ, содержащихся в исследуемой воде, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК) и выражается в $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ воды.

Отбор проб. Пробу отбирают в склянку вместимостью 1–2 дм^3 , несколько раз ополоснутую этой водой, так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, определение проводят сразу после отбора или хранят при $t = 0 \div 4$ °С. Пробы не консервируют.

В присутствии муты на месте отбора природные воды отстаивают в течение 0,5 ч, сточные – 2 ч и верхний слой сифоном переводят в другую склянку вместимостью 1–2 дм^3 . При плохом отстаивании воду фильтруют через бумажный фильтр, отбрасывая первую порцию фильтрата. В лаборатории перед определением подготовленную пробу перемешивают.

При оформлении результатов анализа указывают способ предварительной обработки воды.

Сущность метода. Метод заключается в йодометрическом определении концентрации кислорода в воде в день проведения анализа и после пятидневной инкубации при $t = 20$ °С без доступа воздуха и света. В загрязненных водах растворенного кислорода может быть недостаточно для покрытия потребности воды в кислороде, такие воды перед началом определения разбавляют специально приготовленной “разбавляющей водой”.

Мешающие влияния. Определению мешают бактерициды, тяжелые металлы, свободный хлор, которые подавляют биохимическое окисление; присутствие водорослей или нитрифицирующих микроорганизмов искусственно завышает результаты определения. Для устранения их используют те же методы, что и при определении кислорода.

Вода, в которой определяется БПК, должна иметь активную реакцию в пределах pH 6,5–8,5. В противном случае ее необходимо нейтрализовать добавлением рассчитанного количества раствора H_2SO_4 (1 н) или NaOH (1 н) до указанной величины pH, которые определяют титрованием аликвоты потенциометрически.

В водах, содержащих токсические вещества, результаты определения БПК не надежны; в этом случае производят много-

кратное разбавление воды и принимают наибольшее полученное значение БПК с учетом разведения.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Калия фосфат однозамещенный KH_2PO_4 .

Калия фосфат двузамещенный K_2HPO_4 .

Натрия фосфат двузамещенный $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Аммоний хлористый NH_4Cl .

Фосфатный буферный раствор, $\text{pH} = 7,2$. 4,25 г KH_2PO_4 , 10,88 г K_2HPO_4 , 16,7 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0,85 г NH_4Cl помещают в колбу вместимостью 0,5 дм³ и доводят объем водой до метки.

Магния сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, раствор. 11,25 г соли помещают в колбу вместимостью 0,5 дм³ и доводят объем водой до метки.

Кальция хлорид безводный CaCl_2 , раствор. 13,75 г соли помещают в колбу вместимостью 0,5 дм³, растворяют в воде и доводят объем до метки.

Железа хлорид $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раствор. 0,25 г соли помещают в колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в воде и доводят объем до метки.

“Разбавляющая вода” готовят в день применения. К 1 дм³ дистиллированной воды, насыщенной при 20 °С кислородом воздуха, прибавляют 1 см³ фосфатного буферного раствора, 1 см³ раствора сульфата магния, 1 см³ раствора хлорида кальция и 1 см³ раствора хлорида железа.

Проверка чистоты “разбавляющей воды”. Четыре кислородные склянки наполняют “разбавляющей водой”; в двух из них определяют кислород сразу (“нулевой” день); две другие помещают в термостат вместе с анализируемыми пробами и определяют содержание кислорода в них на пятый день. Разность между средней концентрацией кислорода в “нулевой” пробе и в пробе, взятой на пятый день, не должна превышать 0,5 мг O_2 /дм³. Непосредственно перед применением “разбавляющей воды” в нее вводят культуру микроорганизмов, выращенную на анализируемой воде, в количестве 1 см³ на 1 дм³ “разбавляющей воды”.

Приготовление культуры микроорганизмов. Анализируемую сточную воду разбавляют водопроводной водой в 10–100 раз, в зависимости от концентрации в ней органических веществ, прибавляют по 2–3 см³ растворов реактивов, применяемых для приготовления “разбавляющей воды” и оставляют в открытом сосуде на 2–3 дн. Появление мути или пленки указывает на развитие микрофлоры (смотрят под микроскопом).

Микрофлору переносят в пробу анализируемой сточной воды, разбавленную в 5–20 раз; после дальнейшего развития флоры 1 см³ этой жидкости вносят в 1 дм³ “разбавляющей воды”.

Проведение анализа

Определение без разбавления. Исследуемую пробу в лаборатории переливают в бутылку, наполняя ее на 2/3 объема; доводят температуру воды до 20 °С; интенсивно встряхивают в течение 1 мин для насыщения воздухом; разливают с помощью сифона в шесть кислородных склянок, наполняя их до краев. В три из них прибавляют реактивы (см. методику определения кислорода) и определяют растворенный кислород, остальные склянки с исследуемой водой ставят в термостат ($t = 20$ °С), через 5 сут проводят определение массовой концентрации оставшегося растворенного кислорода.

Определение с разбавлением. Исследуемую воду, доведенную до $t = 20$ °С, разбавляют “разбавляющей водой” таким образом, чтобы убыль кислорода за пять суток была не менее 4 мг О₂/дм³ и чтобы остаток его по истечении этого времени не был ниже 2 мг О₂/дм³.

В случаях, когда величина БПК₅ неизвестна, допустимо исходить из типа исследуемой воды согласно приведенной табл. 6.3. Потребность в больших разбавлениях может возникнуть в случае, если проба взята из сильно загрязненных объектов. Разбавленную пробу аэрируют путем взбалтывания, разливают по склянкам и определение ведут, как указано выше. Для контроля производят определение биохимического потребления кислорода самой “разбавляющей воды”.

Таблица 6.3

Рекомендуемое разбавление проб исследуемой воды при определении БПК₅

Разбавление проба : вода	Объем пробы в 1 дм ³ смеси, см ³	Диапазон опре- деляемого БПК ₅ мг О ₂ /дм ³	Тип воды
Без разведения	1000	0–6	г
1:1	500	4–12	г, е
1:5	200	10–30	г, е
1:10	100	20–60	е
1:20	50	40–120	с
1:50	20	100–300	с, с
1:200	5	400–1200	к, с
1:500	2	1000–3000	к

Примечание. г – речная вода; е – сточная вода после биологической очистки; с – очищенная сточная вода или слабо загрязненные промышленные стоки; к – необработанная сточная вода; к – сильно загрязненные промышленные стоки.

Обработка результатов

Без разбавления. БПК₅ X (мг $O_2/\text{дм}^3$) вычисляют по формуле

$$X = X_1 - X_2,$$

где X_1 – массовая доля кислорода в воде до инкубации, мг $O_2/\text{дм}^3$; X_2 – массовая доля кислорода в воде после инкубации через 5 дн., мг $O_2/\text{дм}^3$.

С разбавлением. БПК₅ X (мг $O_2/\text{дм}^3$) вычисляют по формуле

$$X = (a - a_1) \cdot n - (b - b_1) \cdot (n - 1),$$

где a – массовая доля кислорода в пробе в “нулевой” день, мг $O_2/\text{дм}^3$; a_1 – массовая доля кислорода в пробе после инкубации, мг $O_2/\text{дм}^3$; b – массовая доля кислорода в “разбавляющей воде” в начале инкубации, мг $O_2/\text{дм}^3$; b_1 – массовая доля кислорода в “разбавляющей воде” в конце инкубации, мг $O_2/\text{дм}^3$; n – величина разбавления.

Пример. Без разбавления. Содержание растворенного кислорода до инкубации $X_1 = 8$ мг $O_2/\text{дм}^3$; $X_2 = 5$ мг $O_2/\text{дм}^3$; $X = 8 - 5 = 3$ мг $O_2/\text{дм}^3$.

Г л а в а 7

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ

7.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА, БРОМА

Содержание в природных водах йода колеблется от микрограммов до десятков и сотен миллиграммов в 1 дм³; содержание брома значительно выше.

Бром находится в форме простого аниона (Br^-). Формы нахождения йода в природных водах более разнообразны (I_2 , I^- , IO_3^-).

В нефтегазопроисковой практике наличие повышенных значений йода и брома может быть использовано в качестве косвенных гидрогеохимических показателей нефтегазоносности и расценивается как благоприятный фактор, свидетельствующий о высокой степени гидрогеологической закрытости недр и сохранности нефтегазовых скоплений.

Исследованиями установлено, что присутствие йода и брома в осадочных породах пропорционально битуминозности пород.

Источником йода в пластовых водах является органическое вещество вмещающих пород растительного происхождения, а также липиды, вулканические возгоны.

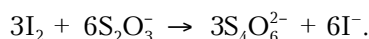
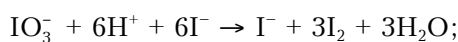
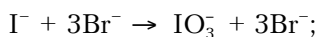
Содержание брома органического происхождения в подземных водах невелико, большая часть его имеет неорганическое происхождение и поступает в подземные воды в результате выщелачивания галогенных толщ, а также из продуктов дегазации вулканов.

Приводятся методы йодометрического определения йода с применением бромной воды в качестве окислителя и определение суммы йода и брома с применением натрия (калия) хлорноватистокислого (гипохлорита) в качестве окислителя; вычисление брома производят по разности между определениями. Кроме того, представляем методику измерения массовой концентрации бромид-ионов в природной воде методом колориметрического анализа.

Отбор проб. Используют пробы, отобранные на общий анализ согласно "Требованиям к отбору проб".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА С БРОМНОЙ ВОДОЙ

Сущность метода. Метод позволяет определять суммарно все неорганические формы (I_2 , I^- , IO_3^-), основан на окислении йодидов до йодатов бромной водой и йодометрическом определении йода:



Мешающие влияния. Определению мешают ионы железа и высокие концентрации сероводорода.

Для устранения влияния железа в пробу добавляют 2–3 капли 2 н NaOH, кипятят, осадок отфильтровывают, промывают, объем фильтрата доводят до 50 см³ и продолжают определение, как указано в проведении анализа.

В присутствии сероводорода в пробу добавляют большее количество бромной воды до появления желтого цвета.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Метиловый оранжевый (индикатор), раствор 1 г/дм³. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см³ горячей воды и после охлаждения раствор фильтруют.

Бромная вода. В склянку с хорошо притертой пробкой наливают ~100 см³ воды, добавляют ~2 см³ брома, оставляют содержимое склянки в покое не менее суток для насыщения бромом. На дне склянки всегда должен находиться избыток нерастворившегося брома.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 200 г/дм³. 11 см³ серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³) наливают в цилиндр с водой, объем доводят до 100 см³.

Калий йодистый KI, раствор 6 г/дм³. 0,6 г KI растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см³.

Фенол C₆H₅OH, раствор 10 г/дм³. 1 г свежеперегнанного фенола растворяют и общий объем раствора доводят водой до 100 см³.

Натрий серноватистоокислый Na₂S₂O₃, растворы 0,1 н и 0,01 н готовят из стандарт-титров с соответствующим разбавлением в мерных колбах. Проводят установку поправочного коэффициента нормальности растворов Na₂S₂O₃.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора Na₂S₂O₃. В коническую колбу с притертой пробкой

приливают 100 см³ воды, прибавляют 10 см³ раствора йодида калия (150 г/дм³), 5 см³ (1:4) серной кислоты и 20 см³ 0,01 н раствора бихромата калия. Раствор перемешивают, оставляют стоять в темноте 5 мин, после этого титруют раствором 0,01 н Na₂S₂O₃ до соломенно-желтого цвета, после добавления 5 капель крахмала до обесцвечивания.

$$K = 20/V,$$

где V – объем раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование, см³.

Титрование проводят в двух-трех параллельных пробах и берут среднее значение K , проверку делают 1 раз в неделю.

Крахмал, раствор 10 г/дм³. 1 г крахмала растворяют в 100 см³ воды и нагревают до кипения. Раствор фильтруют.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 2 н. 8 г NaOH растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 100 см³ наливают 10–50 см³ (в зависимости от минерализации) профильтрованной исследуемой воды, добавляют до 50 см³ дистиллированной воды, 1 каплю раствора метилового оранжевого (1 г/дм³), 6 капель раствора H₂SO₄ (200 г/дм³), 8–10 капель свежеприготовленной бромной воды. При обесцвечивании раствора бромную воду добавляют до появления устойчивой желтой окраски. Колбочку ставят на электроплитку и нагревают содержимое до начала кипения (появления первого пузырька). Остаток брома выдувают резиновой грушей, добавляют 1–2 капли раствора фенола (10 г/дм³) – образуется тетрабромфенол, раствор обесцвечивается.

Охлаждают содержимое колбы до комнатной температуры, добавляют 4 капли раствора H₂SO₄ (200 г/дм³), 3 см³ раствора KI (6 г/дм³), выдерживают в темноте 5 мин. Титруют из микробюретки 0,01 н раствором натрия серноватистокислого до соломенно-желтого цвета, добавляя 5 капель раствора крахмала (10 г/дм³), и продолжают титрование до обесцвечивания.

Обработка результатов

Массовую концентрацию йода X (мг/дм³), X_1 (мг-экв/дм³) рассчитывают:

$$X = 0,2115 \cdot a \cdot K \cdot 1000/V; \quad X_1 = X/126,9,$$

где a – объем 0,01 н раствора натрия серноватистокислого,

израсходованный на титрование ионов йода, см³; V – объем исследуемой пробы, см³; 0,2115 – масса йода, эквивалентная 1 см³ 0,01 н раствора Na₂S₂O₃, мг; 126,9 – эквивалентная масса I⁻, мг; K – поправочный коэффициент нормальности натрия серноватистокислого.

Допустимые расхождения между повторными определениями 1 мг/дм³ при содержании йода более 2 мг/дм³.

Пример. Объем исследуемой пробы $V = 5$ см³; объем 0,01 н Na₂S₂O₃, израсходованный на титрование $a = 0,5$ см³; $K = 1$

$$X = 0,2115 \cdot 0,5 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 21,15 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 21,15 / 126,9 = 0,17 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

ГИПОХЛОРИТНЫЙ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ ЙОДА И БРОМА

Сущность метода. Метод основан на окислении ионов брома и йода до бромат- и йодат-ионов гипохлоритом калия, разрушении избытка последнего муравьино-кислым натрием и йодометрическом определении йода и брома.

Содержание бром-ионов определяют по разности результатов титрования суммы Br⁻ и I⁻ и йода по методу с бромной водой.

Мешающие влияния. Определению мешают магний, железо, сероводород, большое содержание органического вещества.

При содержании ионов магния, превышающем в пробе 1–1,2 мг-экв/дм³, щелочность гипохлорита полностью расходуется на осаждение гидроксида магния, образуется обильный осадок, который в условиях дефицита избытка щелочности может сорбировать ионы йода и брома. Для устранения их влияния анализ ведут из разбавленных растворов.

Определению мешает железо при содержании более 1 мг/дм³. Его выделяют из раствора кипячением исследуемой воды с 2–3 каплями 2 н щелочи (NaOH). Полученный осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, объем доводят до 50 см³ и определяют Br⁻ и I⁻.

Влияние сероводорода устраняют, прибавив в пробу 0,3–0,5 мг кадмия уксуснокислого. Выпавший в осадок сульфид кадмия отфильтровывают.

При большом содержании органического вещества в воде (окрашенные воды) определение проводят, прибавляя большее количество гипохлорита, либо в разных аликвотах до получения воспроизводимых результатов.

Таблица 7.1

**Ориентировочные объемы исследуемой воды при определении суммы
йода и брома в зависимости от содержания брома**

Содержание брома, мг/дм ³	Объем исследуемой воды, см ³
До 500	10
500–1000	5
1000–2000	1–2
Свыше 2000	Разбавление в 50, 100 раз

Объем исследуемой воды на анализ отбирают в зависимости от содержания брома (табл. 7.1).

При анализе рассолов, богатых бромом, определение ведут из разбавленных растворов в параллельных пробах разных объемов. Получив воспроизводимые результаты, убеждаются в правильности определения.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Натрий хлористый NaCl, насыщенный раствор. 365 г соли растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды при 20–25 °С, раствор фильтруют.

Калий йодистый KI, растворы 100 г/дм³, 150 г/дм³. Соответственно 10, 15 г KI помещают в мерный цилиндр, растворяют и объем доводят до 100 см³. Раствор должен быть бесцветным, прозрачным. Йодистый калий может быть загрязнен свободным йодом, придающим раствору желтоватую окраску. Для очистки сухой кристаллический йодистый калий помещают на фильтре в воронку и промывают 96%-ным этиловым спиртом до тех пор, пока промывные порции спирта не станут бесцветными. Промытый йодистый калий помещают между слоями фильтровальной бумаги и сушат на воздухе в темном шкафу в течение суток. Очищенный препарат вновь проверяют на чистоту. Спирт регенерируют отгонкой.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Натрий серноватистокислый Na₂S₂O₃, растворы 0,1 н и 0,01 н готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Крахмал, раствор 10 г/дм³, 1 г крахмала растворяют в 100 см³ воды, доводят до кипения. Раствор фильтруют.

Натрия или калия гидроксид, раствор 1,7 н. 68 г гидроксида натрия или 95,4 г гидроксида калия осторожно растворяют в воде, после охлаждения объем раствора доводят до 1 дм³.

Калий марганцовокислый KMnO₄.

Кислота соляная HCl (плотность – 1,19 г/см³).

Кальций хлористый CaCl_2 .

Приготовление натрия (калия) хлорноватистокислого (гипохлорита). В колбу 4 (рис. 7.1) установки для получения хлорноватистокислого натрия (или калия) наливают 1 дм³ 1,7 н раствора гидроксида натрия или калия. Колбу погружают в сосуд 5 со льдом или снегом и охлаждают 1–2 ч.

Склянку 3 на 1/2 заполняют водой. В колбу 2 помещают 120 г калия марганцовокислого. В воронку 1 наливают соляную кислоту (плотность – 1,19 г/см³) и открывают кран так, чтобы кислота поступала в колбу 2 по каплям. Расход соляной кислоты ~ 400 см³.

Образовавшийся при взаимодействии соляной кислоты и перманганата калия хлор промывается в дистиллированной воде в склянке 3 и направляется в колбу 4, заполненную щелочью. Насыщение щелочи продолжают 6–7 ч до получения 1,2–1,4 н раствора гипохлорита с остаточной щелочностью 0,3–0,5 н. Нормальность раствора гипохлорита начинают проверять через 2 ч после начала насыщения и далее через каждые 30 мин.

Оптимальными условиями получения гипохлорита являются

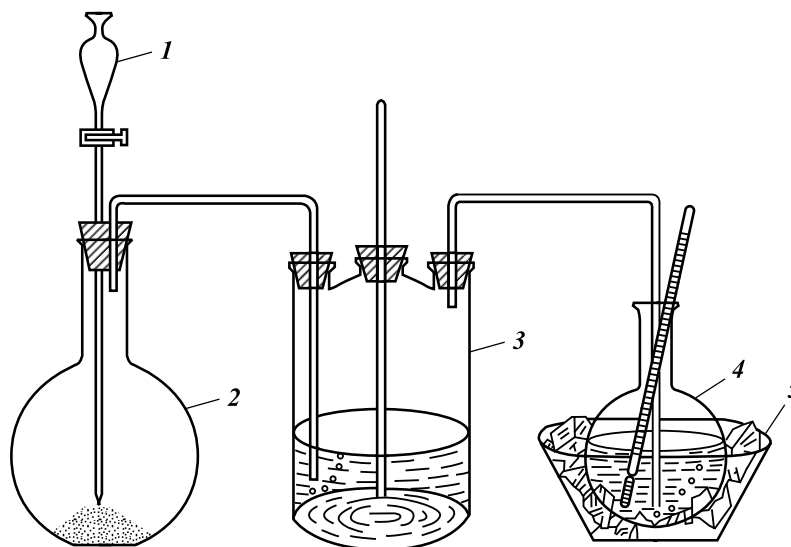


Рис. 7.1. Установка для получения гипохлорита натрия (калия):
1 – воронка с соляной кислотой; 2 – реакционная колба; 3 – промывная склянка; 4 – колба с раствором гидроксида натрия (калия); 5 – кристаллизатор со льдом

скорость подачи кислоты в реакционную колбу 2 – 30 капель в минуту; скорость барботирования хлора в склянке 4 50÷60 пузырьков в минуту. Хлор поглощается интенсивно при температуре $-3\div-5$ °С. Для этого в лед 5 добавляется кальций хлористый. Раствор гипохлорита хранят в холодильнике.

Второй способ получения гипохлорита. Техническую хлорную известь отечественного производства заливают водой из расчета 1:2 по объему, закрывают, перемешивают и ставят в холодильник на 3–5 дн. для насыщения. Полученный раствор отфильтровывают и хранят в холодильнике.

Определение нормальности гипохлорита. В коническую колбу на 250 см³ отмеряют 50 см³ 0,1 н раствора серной кислоты, прибавляют 10 см³ раствора йодистого калия (100 г/дм³), вносят точно 1 см³ гипохлорита. Плотнo закрывают колбу, перемешивают содержимое и титруют йод 0,1 н раствором натрия серноватистокислого. Нормальность раствора гипохлорита n_1 находят по формуле

$$n_1 \cdot V_1 = n \cdot V,$$

где V – объем раствора натрия серноватистокислого, израсходованный на титрование йода, выделенного 1 см³ (V_1) раствора гипохлорита, см³; n – нормальность раствора натрия серноватистокислого.

Избыточную щелочность определяют в той же пробе. Оттитровывают избыток серной кислоты 0,1 н раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода окраски от красной до желтой.

Расчет нормальности избыточной щелочности X в растворе гипохлорита производят по формуле

$$X = 50a - V_n - V_{2H_2},$$

где 50 – объем H_2SO_4 , добавленный при определении нормальности гипохлорита, см³; a – нормальность H_2SO_4 , 0,1; V – объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный при определении нормальности гипохлорита, см³; n – нормальность $Na_2S_2O_3$, 0,1; V_2 – объем раствора $NaOH$, израсходованный на титрование избытка H_2SO_4 , см³; n_2 – нормальность раствора $NaOH$.

Приготовленный описанным способом раствор гипохлорита натрия (калия) получается обычно 1,2–1,3 н с избыточной щелочностью, равной 0,2–0,3 н. Раствор гипохлорита из технической хлорной извести имеет нормальность $\sim 0,66\div 0,90$.

Борная кислота H_3BO_3 , насыщенный раствор. 55 г борной кислоты растворяют в 1 дм³ воды. Раствор фильтруют.

Аммоний молибденовокислый $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, раствор 10 г/дм³. 1 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Натрий муравьинокислый NaCHO_2 , раствор 200 г/дм³. 20 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Соляная кислота HCl , раствор 1:1. Смешивают равные объемы кислоты (плотность – 1,19 г/см³) и воды.

Калия бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением. При отсутствии стандарт-титра для приготовления 0,01 н раствора 0,4904 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, высушенного при 105 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

Кислота серная H_2SO_4 , раствор 1:4. В термостойкий стакан с 80 см³ воды приливают 20 см³ кислоты (плотность – 1,84 г/см³).

Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 10 см³ исследуемой воды, добавляют 40 см³ дистиллированной воды, 25 см³ насыщенного NaCl , раствор гипохлорита (5 см³ – первый способ получения или 10 см³ – второй способ) и нагревают на плитке в течение 3 мин. Затем к раствору добавляют 10 см³ насыщенного раствора борной кислоты и снова нагревают в течение 3 мин. После этого к раствору по каплям приливают 5 см³ раствора муравьинокислого натрия (200 г/дм³), кипятят раствор в течение 6 мин, затем охлаждают до комнатной температуры.

К охлажденному раствору добавляют 10 см³ раствора йодида калия (100 г/дм³), 1 см³ катализатора раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (10 г/дм³) и 10 см³ раствора HCl (1:1).

Колбу с анализируемым раствором помещают в темное место на 3 мин, после чего титруют 0,01 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтого цвета с последующим добавлением 1–2 капель раствора крахмала (раствор синее) и продолжают титровать до обесцвечивания раствора. Отмечают объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование.

Загрязнение реактивов ионами Br^- и I^- учитывается холостым опытом. Для этого в колбу отмеряют 50 см³ дистиллированной воды и проводят определение Br^- и I^- , как описано выше.

При определении суммы йода и брома существенное влияние оказывает температурный режим. Все пробы должны нагреваться в одинаковых условиях.

Обработка результатов

Массовую концентрацию ионов брома X (мг/дм³), X_1 (мг-экв/дм³) рассчитывают:

$$X = 0,1332(a - b - a_1) \cdot K \cdot 1000 / V; \quad X_1 = X / 79,9,$$

где a – объем 0,01 н раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование суммы брома и йода, см³; b – объем 0,01 н раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование холостой пробы, см³; a_1 – объем 0,01 н раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование йода, см³; 0,1332 – масса брома, эквивалентная 1 см³ 0,01 н раствора Na₂S₂O₃, мг; 79,9 – эквивалентная масса Br⁻, мг; K – поправочный коэффициент нормальности раствора Na₂S₂O₃.

Допустимые расхождения между повторными определениями 2 мг/дм³ при содержании брома до 50 мг/дм³; при более высоких концентрациях – 4 %.

Пример. Объем исследуемой пробы $V = 5$ см³; объем раствора 0,01 н Na₂S₂O₃, израсходованный на определение суммы (I⁻+Br⁻) $a = 8,2$ см³; на титрование холостой пробы $b = 2,9$ см³; на титрование йода $a_1 = 0,5$ см³; $K = 1$. Массовая концентрация брома:

$$X = (8,2 - 2,9 - 0,5) \cdot 0,1332 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 127,87 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 127,87 / 79,9 = 1,60 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ БРОМИД-ИОНОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Выполнение измерений массовой концентрации бромид-ионов в пробах природной воды можно проводить колориметрическим методом на фотометре любой марки. Диапазон измеряемых концентраций (без разбавления) 1–10 мг/дм³. При концентрации бромид-ионов свыше 10 мг/дм³ пробу разбавляют дистиллированной водой.

Сущность метода. Метод основан на окислении бромид-ионов хромовокислым калием в кислой среде до свободного брома, экстракции брома хлороформом, образовании розового бромпроизводного розанилина при взаимодействии брома с фуксинсерной кислотой. Интенсивность светопоглощения бромпроизводного розанилина в хлороформе измеряют при длине волны 540 нм в кювете с толщиной светопоглощающего слоя – 10 мм. Объем пробы воды для определения бромид-ионов должен быть не менее 100 см³.

Реактивы. Фуксин кислый, раствор в серной кислоте. На-

веску 0,1 г фуксина растворяют при нагревании в 100 см³ дистиллированной воды. К 100 см³ раствора приливают 1000 см³ серной кислоты 1:20. Раствор хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Калий бромистый.

Приготовление основного стандартного раствора бромистого калия. Навеску 1,489 г калия бромистого, высушенного до постоянной массы при 105 °С, растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 1 мг бромид-ионов.

Приготовление рабочего стандартного раствора бромистого калия. 10 см³ основного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до 1000 см³. 1 см³ раствора содержит 0,01 мг/см³ бромид-ионов.

Калий хромовокислый.

Кислота соляная.

Кислота серная.

Приготовление раствора серной кислоты 1:20. К 1000 см³ дистиллированной воды приливают 50 см³ концентрированной H₂SO₄ ($d = 1,84$).

Хлороформ медицинский.

Вода дистиллированная.

Приготовление градуировочных растворов.

В мерные колбы на 50 см³ вносят 0–5–10–15–20–25–35–50 см³ рабочего раствора бромида, доводят объем до метки дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием бромид-ионов 0–1–2–3–4–5–7–10 мг/дм³. Далее с растворами проводят те же операции, что и с пробами.

Проведение анализа

В стакан на 150 см³ помещают 50 см³ анализируемой пробы (или градуировочные растворы) приливают 2,5 см³ концентрированной HCl, перемешивают, 10 см³ концентрированной H₂SO₄, перемешивают и ставят на водяную баню для охлаждения до 10–15 °С. Далее (не более чем в 3 пробы одновременно) добавляют 2,5 см³ 10 % K₂CrO₄, перемешивают и выдерживают на водяной бане 10–20 мин (не дольше), накрыв стаканчики стеклянными воронками для уменьшения возможных потерь брома. Переносят содержимое стаканчика в делительную воронку на 100 см³, цилиндром на 10 см³ приливают 10 см³ хлороформа и проводят экстракцию брома 1 мин. После разделения фаз слой хлороформа сливают в стаканчик, водную фазу отбрасывают. Хлороформ из стаканчика снова переносят в

делительную воронку, добавляют 5 см³ раствора фуксина в серной кислоте. Перемешивают содержимое воронки встряхиванием в течение 1 мин.

После разделения фаз слой хлороформа фильтруют через предварительно смоченный хлороформом фильтр “красная лента” в пробирку с притертой пробкой. Через 1 ч раствор в пробирке готов к проведению измерений. Окраска устойчива не менее суток. Измерения проводят на колориметре при длине волны 540 нм в кювете 10 мм.

Обработка результатов

По результатам измерения градуировочных растворов строят график зависимости оптической плотности от концентрации компонента в растворе. Содержание бромид-иона в анализируемой пробе находят по графику. Если производилось разбавление, то результат умножают на разбавление. За окончательный результат принимают среднее из двух определений, имеющих допустимое расхождение (в мг/дм³).

7.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ

В природных водах аммоний присутствует в виде ионов аммония (NH₄⁺), аммиака (NH₃) и недиссоциированных молекул NH₄ОН. Количественное соотношение этих форм имеет важное экологическое значение и определяется величиной рН и температурой воды.

В водах нефтегазовых месторождений содержание иона аммония повышено по сравнению с водами пустых структур и является косвенным показателем нефтегазоносности. Генетически ион аммония связан с накопленным в период седиментогенеза органическим веществом, разлагающимся в анаэробных условиях в процессе катагенетических превращений.

Присутствие ионов аммония в поверхностных, питьевых и грунтовых водах связано с жизнедеятельностью микроорганизмов. Высокие концентрации ионов аммония характерны для поступающих в водоемы бытовых и промышленных стоков, что приводит к ухудшению санитарного состояния водоема. Еще более токсичным для гидробионтов является аммиак.

Отбор проб. Для определения ионов аммония используют пробу на общий анализ, отобранную согласно “Требованиям к отбору проб”.

Пробу анализируют в день отбора или консервируют добавлением 0,3 см³ раствора (1:1) или хлороформом 1–2 см³ на 1 дм³ воды. Законсервированные пробы хранятся в холодильнике.

Сущность метода. Метод основан на взаимодействии реактива Несслера (йодно-ртутная соль и щелочь) с ионом аммония с образованием окрашенного в желтый цвет соединения – йодистого меркураммония. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ионов аммония.

Мешающие влияния. Определению мешают железо, жесткость, высокая минерализация, наличие сульфидов, органических соединений, окраска. Влияние их устраняют применением метода дистилляции (отгонка в щелочной среде).

В прозрачных водах допустимо применение прямого определения.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, безаммиачную дистиллированную воду.

Реактив Несслера (продается готовым). Рекомендуется хорошо отстаивать реактив, для определения использовать прозрачный слой. При получении новой партии проверять 2–3 точки на калибровочном графике.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 200 г/дм³. 20 г NaOH растворяют в безаммиачной воде, объем доводят до 100 см³.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 15 г/дм³.

Натрия карбонат Na₂CO₃, раствор 15 г/дм³. 1,5 г соответствующего реактива растворяют в воде в мерном цилиндре вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки.

Безаммиачная вода. К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют по 1 см³ растворов NaOH (15 г/дм³) и Na₂CO₃ (15 г/дм³) и кипятят в открытой колбе или стакане до уменьшения объема вдвое. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.

Аммония хлорид NH₄Cl, основной стандартный раствор с концентрацией NH₄⁺ 0,1 мг/см³. Небольшое количество соли высушивают в сушильном шкафу при $t = 105 \pm 110$ °С в течение 30–40 мин и охлаждают в эксикаторе над хлоридом кальция. Отвешивают 0,2970 г, растворяют в безаммиачной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят до метки. Хранят раствор в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 2–3 мес.

Рабочий стандартный раствор хлорида аммония, 0,01 мг/см³. 50 см³ основного стандартного раствора разбавляют и объем доводят до метки безаммиачной водой в мерной колбе вместимостью 500 см³.

Трилон Б (комплексон III), раствор 500 г/дм³. Растворяют 10 г NaOH в 40 см³ воды, добавляют 50 г трилона Б, объем доводят водой до 100 см³ в мерном цилиндре.

Проведение анализа

Прямое определение. В мерную колбу ($V = 100 \text{ см}^3$) вносят 1–50 см³ исследуемой воды (в зависимости от концентрации NH_4^+), объем доводят до метки безаммиачной водой. Раствор переносят в коническую колбу ($V = 250 \text{ см}^3$), добавляют 2 см³ реактива Несслера, взбалтывают и через 20 мин колориметрируют в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, $\lambda = 440 \text{ нм}$ (синий светофильтр).

Загрязнение реактивов учитывается холостым опытом. Определение проводят со 100 см³ безаммиачной воды.

Если в исследуемом растворе после развития окраски появляется муть, то необходимо применить метод дистилляции.

Метод дистилляции. Собирают на шлифах перегонную установку. Очищают ее от следов аммиака кипячением дистиллированной воды до отрицательной качественной реакции на ион аммония с реактивом Несслера. После этого в колбу для перегонки наливают 1–10 см³ исследуемой воды, 100 см³ безаммиачной воды, 5 см³ раствора гидроксида натрия (200 г/дм³). Собирают в колбе-приемнике 30–50 см³ отгона, доводят объем до 100 см³ в мерной колбе безаммиачной водой и далее поступают как при проведении анализа при прямом определении.

Построение калибровочного графика для прямого определения. В мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят 0; 0,5; 1,0; ...; 10,0 см³ рабочего стандартного раствора (0,01 мг/см³ NH_4^+), что соответствует массовой концентрации NH_4^+ в пробе 0; 0,005; 0,01; ...; 0,1 мг/см³, доводят объем до метки безаммиачной водой. Содержимое колб переносят в конические колбы на 250 см³, вносят по 2 см³ реактива Несслера, взбалтывают и через 20 мин колориметрируют в кювете с толщиной слоя 50 мм, $\lambda = 440 \text{ нм}$ (синий светофильтр).

Строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс значения концентрации NH_4^+ в пробе, мг/см³, на оси ординат – соответствующие значения оптической плотности с учетом оптической плотности “холостой” пробы.

Построение калибровочного графика для метода дистилляции производят в идентичных условиях. Для этого 0; 0,5; 1,0; ...; 10 см³ рабочего стандартного раствора (0,01 мг/см³)

вносят в перегонную колбу, добавляют ~100 см³ безаммиачной воды, 5 см³ NaOH (200 г/дм³) и далее поступают, как при проведении анализа.

Обработка результатов

Массовую концентрацию иона аммония X (мг/дм³) и X_1 (мг-экв/дм³) рассчитывают:

$$X = a \cdot 1000 / V; \quad X_1 = X / 18,$$

где a – массовая концентрация NH_4^+ в пробе, определенная по калибровочному графику с учетом холостой пробы, мг/см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³; 18 – эквивалентная масса NH_4^+ , мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями 0,05–0,1 мг/дм³, если содержание не превышает 0,5 мг/дм³. При более высоких концентрациях – 20 %.

По найденному содержанию аммония (в мг-экв/дм³) можно рассчитать концентрации NH_3 и NH_4^+ в исследуемой воде в зависимости от pH и температуры воды.

Содержание NH_4^+ (%) находят, вычитая из 100 % указанное в табл. 7.2 содержание NH_3 . Колебания в величине ионной силы мало отражаются на содержании аммония в воде.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа $V = 1$ см³; pH воды = 8,0; $t = 25$ °C; оптическая плотность дистиллята – 0,332, холостой пробы – 0,012; значению 0,332 – 0,012 = 0,320 соответствует концентрация NH_4^+ в пробе 0,0624 мг/см³. Массовая концентрация иона аммония

$$X = 0,0624 \cdot 1000 / 1 = 62,40 \text{ мг/дм}^3; \quad X_1 = 62,40 / 18 = \\ = 3,47 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Таблица 7.2

Относительное содержание NH_3 в воде, %, для ионной силы раствора 0,025, минерализации 1 г/дм³

t , °C	pH								
	6	7	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11
25	0,05	0,49	4,7	13,4	32,9	60,7	83,1	93,9	98,0
15	0,02	0,23	2,3	6,7	19,0	42,6	70,1	88,1	96,0
5	0,01	0,11	0,9	3,3	9,7	25,3	51,7	77,0	91,5

По табл. 7.2 при $\text{pH} = 8$, $t = 25^\circ\text{C}$ в воде содержится 4,7 % NH_3 или $3,47 \cdot 4,7 / 100 = 0,16$ мг-экв/дм³; $m_{\text{NH}_3} = 0,16 \cdot 17 = 2,7$ мг/дм³;

$$X_{\text{NH}_4}^+ = (3,44 - 0,16) \cdot 18 = 59,04 \text{ мг/дм}^3.$$

7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ

Система, включающая азотсодержащие вещества, должна рассматриваться при анализе вод как единое целое.

Источником поступления нитратов в воды является органическое вещество растительного и животного происхождения, при разложении которого в присутствии кислорода (аэробные условия) и бактерий освобождается аммиак (NH_3), окисляемый до нитритов (NO_2^-), затем до нитратов (NO_3^-). Помимо окисления бактерии способны также фиксировать атмосферный азот, восстанавливая нитраты и нитриты до аммиака и свободного азота.

В анаэробных условиях, что характерно для вод глубоких горизонтов, развиваются процессы денитрификации, ведущие к исчезновению NO_2^- и NO_3^- и образованию аммиака. Последний окисляется до свободного азота, насыщая им пластовые воды.

В поверхностных водах источниками поступления нитратов могут быть применяемые в сельском хозяйстве минеральные удобрения, содержащие азотнокислые соли, сбросы промышленных и бытовых сточных вод. По содержанию нитратов судят о санитарном состоянии воды. Для водоемов санитарно-бытового и рыбохозяйственного пользования допускается концентрация нитрат-иона 45 мг/дм³ при суммарном содержании азота до 10 мг/дм³.

Приводится арбитражный колориметрический метод определения нитратов с фенолдисульфоновой кислотой.

Отбор проб. Пробу отбирают согласно “Требованиям к отбору проб” и анализируют в день отбора. При отсутствии условий консервируют 2–4 см³ хлороформа или 1 см³ H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см³) на 1 дм³ исследуемой воды.

Сущность метода. Метод основан на реакции нитратов с фенолдисульфоновой кислотой с образованием нитропроизводных фенола, которые со щелочами образуют соединения, окрашенные в желтый цвет.

Чувствительность метода 0,1 мг/дм³ нитратного азота.

Мешающие влияния. Определению мешают:

хлориды в концентрации более 10 мг/дм³. Их влияние устраняют в ходе анализа добавлением эквивалентного количества сернокислого серебра;

цветность воды. В этом случае к 150 см³ исследуемой воды добавляют 3 см³ суспензии гидроксида алюминия, пробу тщательно перемешивают и после отстаивания в течение нескольких минут осадок отфильтровывают, отбрасывая первую порцию фильтрата;

незначительно завышают результаты нитриты, при содержании их 20 мг/дм³ массовая концентрация нитратов увеличивается на 1 мг/дм³.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Калий азотнокислый KNO₃, основной стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/см³ нитратного азота. 0,7218 г азотнокислого калия, высушенного в течение двух часов при 105 °С, растворяют водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³, добавляют 1 см хлороформа и доводят объем до метки. Раствор хранят в холодильнике. Срок годности 1 мес.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 0,01 мг/см³ нитратного азота. 50 см³ основного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем водой до метки. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

Аммиак NH₄OH, 25%-ный водный раствор.

Квасцы алюмоаммонийные NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O, или квасцы алюмокалиевые, KAl(SO₄)₂ · 12H₂O.

Алюминия гидроксид Al(OH)₃, суспензия. 25 г квасцов растворяют в 200 см³ воды, раствор подогревают до 60 °С и постепенно, при постоянном помешивании, добавляют 11 см³ раствора аммиака. После отстаивания осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде аммиака, хлоридов и нитратов.

Кислота серная H₂SO₄ (плотность – 1,84 г/см³).

Кислота фенолдисульфоновая, раствор в H₂SO₄. 25 г кристаллического бесцветного фенола (если препарат окрашен необходима его очистка перегонкой) растворяют в 150 см³ H₂SO₄ (плотность – 1,84 г/см³) и нагревают в течение 6 ч на водяной бане с обратным холодильником. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Серебро сернокислое Ag₂SO₄, раствор. 1,10 г соли растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 250 см³, объем доводят до метки. 1 см³ раствора приблизительно эквивалентен 1 мг Cl⁻. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Трилон Б, аммиачный раствор. 50 г соли растирают с 20 см³ дистиллированной воды до получения пасты, растворяют в 50 см³ раствора аммиака (25%-ный).

Проведение анализа

Отбирают 10–100 см³ прозрачной или профильтрованной воды (в этом объеме содержание нитратного азота не должно превышать 0,6 мг). Добавляют раствор сернокислого серебра в количестве, эквивалентном содержанию хлор-иона в исследуемой пробе, осадок хлорида серебра отфильтровывают. Фильтр промывают водой, фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке на водяной или песчаной бане досуха. Добавляют в чашку 2 см³ раствора фенолдисульфоновой кислоты, растирают стеклянной палочкой до полного смешения с сухим остатком, затем переносят в мерный цилиндр небольшими порциями воды (общий объем 20 см³).

Добавляют 7 см³ раствора аммиака, развивается желтая окраска. Если при добавлении раствора аммиака выделяются гидроксиды металлов, их удаляют фильтрованием через стеклянный фильтр или прибавляют по каплям аммиачный раствор трилона Б до полного растворения осадка. Фильтрат или прозрачный раствор переносят в мерный цилиндр, объем доводят до 50 см³ и колориметрируют, как при получении данных для калибровочного графика.

Построение калибровочного графика. В фарфоровые чашки вместимостью 50 см³ пипетками вносят 0; 0,5; 0,7; ...; 20 см³ рабочего раствора (0,01 мг/см³ нитратного азота) и добавляют примерно 10 см³ воды.

Выпаривают на водяной или песчаной бане. К сухому остатку добавляют 2 см³ фенолдисульфокислоты и тщательно растирают стеклянной палочкой. Переносят, добавляя воду порциями (общий объем воды 20 см³), в мерные цилиндры вместимостью 50 см³. Приливают 7 см³ раствора аммиака, перемешивают палочкой, доводят объем до 50 см³ водой, вновь перемешивают до равномерного развития окраски желтого цвета по всему объему.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют на фотоэлектроколориметре на светофильтрах ($\lambda = 480 \div 490$ нм) в кюветах с толщиной слоя 3 см. Из величин оптических плотностей растворов вычитают оптическую плотность холостой пробы. Полученные результаты наносят на график: ось ординат – оптимальная плотность, ось абсцисс – массовая концентрация нитратного азота в пробе, мг/см³.

Окраска стандартной шкалы растворов устойчива в течение нескольких недель и может быть использована для визуального определения.

Обработка результатов

Массовую концентрацию нитратов в пересчете на нитратный азот X (мг/дм³) вычисляют:

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация нитратного азота в пробе, найденная по калибровочному графику или шкале стандартных растворов, мг/см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Массовую концентрацию нитрат-ионов (NO_3^-) X_1 (мг/дм³) вычисляют:

$$X_1 = X \cdot 4,43,$$

где 4,43 – пересчетный коэффициент.

Допустимое расхождение между повторными определениями 0,1 мг/дм³, при содержании в воде нитратного азота до 5 мг/дм³, при более высоких концентрациях – 0,5 мг/дм³.

Пример. Объем пробы, взятый на анализ $V = 10$ см³; оптическая плотность пробы – 0,23; оптическая плотность холостой пробы – 0,11; оптическая плотность пробы с поправкой на холостой опыт – 0,12, что соответствует по калибровочному графику массовой концентрации нитратного азота в пробе $a = 0,085$ мг/см³.

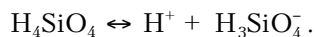
$$X = 0,085 \cdot 1000 / 10 = 8,5 \text{ мг/дм}^3;$$

содержание нитратов

$$X_1 = 8,5 \cdot 4,43 = 37,66 \text{ мг/дм}^3.$$

7.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кремний присутствует в природных водах, в основном, в форме растворенной ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , которая, слабо диссоциирует по реакции:



При нейтральных значениях pH лишь около 5 % растворенного кремния может находиться в форме аниона H_3SiO_4^- , при pH < 5 соединения кремния присутствуют в форме колло-

идной поликремниевой кислоты, которая при увеличении pH переходит в ортокремневую кислоту.

Кремниевая кислота легко дегидратируется, в результате этой необратимой реакции $\text{H}_4\text{SiO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ образуется устойчивая форма SiO_2 .

Кремний является биологически важным элементом, поэтому его содержание в поверхностных водах зависит от присутствия фитопланктона и носит сезонный характер.

Характерно высокое содержание силикатов в пластовых и попутных водах газовых и газоконденсатных месторождений. Отношение кремния к хлору в конденсационных водах на порядок и более выше, чем в пластовых водах. Это объясняется спецификой состава и повышенной агрессивностью конденсационных вод по отношению к силикатным породам, слагающим залежь.

Приводится колориметрический метод определения.

Отбор проб. Отбор проб проводят согласно "Требованиям к отбору проб" в полиэтиленовые бутылки, мутные воды предварительно фильтруют. Определение производят сразу после отбора, при отсутствии условий пробу консервируют 2 см³ хлороформа или 1 см³ раствора H_2SO_4 (1:3) на 1 дм³ воды, пробы хранят не более 1–3 сут.

Сущность метода. Мономерно-димерная форма кремниевой кислоты реагирует в кислой среде с молибденом аммония, образуя окрашенную в желтый цвет кремнемолибденовую гетерополикислоту состава $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, существующую в растворах в двух формах: α- и β- форме. Лучшая воспроизводимость результатов – при доминировании в растворе α- формы, что имеет место при pH ~1,5 (0,05 н по HCl). Поэтому регулирование pH до 1,5 является обязательным. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации кремния в интервале от 0 до 15 мг/дм³.

Мешающие влияния. Определению мешают:

высокое содержание органических веществ. Их удаляют концентрированием. Для этого пробу помещают в платиновую чашку, добавляют концентрированные кислоты – 1 см³ H_2SO_4 , 3 см³ HNO_3 и выпаривают досуха. После исчезновения дыма слегка прокалывают, приливают 50 см³ дистиллированной воды, 50 см³ соляной кислоты и проводят определение;

железо (II), дающее синюю окраску. Устраняют добавлением нескольких кристаллов надсернокислото аммония;

фосфаты. Устраняют добавлением раствора щавелевой или винной кислот. В присутствии фосфорной кислоты вводится поправка, для чего из найденного количества двуокиси крем-

ния вычитывается 0,5 мг на каждый миллиграмм содержания P_2O_5 ;

сероводород и сульфиды. Удаляют подкислением, продуванием воды воздухом;

фториды. Для удаления используют борную кислоту, добавляя в 20-кратном количестве;

цветность, мутность. Устраняют путем компенсирования окраски во время колориметрирования. Для этого проводят измерение оптической плотности фона исследуемой воды без добавления реактивов и вычитают ее из оптической плотности пробы.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и свежеприготовленную дистиллированную воду. Все реактивы, включая дистиллированную воду, хранят в полиэтиленовых емкостях.

Кислота серная H_2SO_4 , плотность – 1,84 г/см³.

Кислота серная H_2SO_4 , растворы 1:1, 1:3. Один объем концентрированной серной кислоты добавляют соответственно к одному и трем объемам дистиллированной воды.

Кислота азотная HNO_3 , плотность – 1,39 г/см³.

Кислота соляная HCl , плотность – 1,19 г/см³.

Кислота борная H_3BO_3 .

Кислота щавелевая $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Хлороформ.

Аммоний надсерноокислый $(NH_4)_2S_2O_3$.

Аммоний молибденовокислый $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, раствор 100 мг/дм³. 10 г соли помещают в цилиндр вместимостью 100 см³, растворяют в воде на холоде и доводят объем водой до метки. Раствор фильтруют.

Стандартный раствор кремния, содержащий 0,5 мг SiO_2 в 1 см³. 2,175 г силиката натрия (Na_2SiO_3) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят водой до метки.

Рабочий раствор кремния, содержащий 0,05 мг SiO_2 в 1 см³. Готовят разбавлением стандартного раствора в 10 раз.

Стандартный раствор кремния удобно готовить из навески окиси кремния (SiO_2).

Приготовление основного стандартного раствора, содержащего 0,1 мг/см³ SiO_2 (100 мг/дм³ SiO_2). Навеску 0,100 г SiO_2 предварительно прокаленного при 900 °С, сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси для сплавления (2 г Na_2CO_3 + 1 г $Na_2B_4O_7$). При 900 °С в течение 15–20 мин до получения прозрачного сплава. После остывания сплав заливают в полиэтиленовом стакане горячей дистиллированной водой (около

100 см³). Оставляют для выщелачивания на ночь. После полного разложения сплава, добавляют в стакан при энергичном помешивании сразу 100 см³ HCl (1:3) и продолжают перемешивать до полного растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу на 1000 см³, обмывают стакан и тигель дистиллированной водой, доливают до метки, перемешивают. Раствор устойчив в течение года. Хранят в полиэтиленовой емкости.

Рабочий стандартный раствор SiO₂, 10 мг/см³ готовится в день анализа разведением основного раствора дистиллированной водой в 10 раз.

Допустимо в качестве стандартов применять искусственные растворы, если шкала приготовленная из них имеет такую же окраску.

Пикриновая кислота (2, 4, 6 – тринитрофенол – C₆H₂OH(NO₂)), раствор соответствует окраске 0,05 мг SiO₂ см³. 0,04 г кислоты растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят водой до метки.

Хромовокислый калий (K₂CrO₄), раствор, окраска которого соответствует 0,5 мг SiO₂ см³. 0,331 г соли растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, объем доводят до метки.

Рабочий стандартный раствор хромовокислого калия, содержащий 0,05 мг SiO₂ см³. Готовят разбавлением стандартного в десять раз.

Проведение анализа

В пробирку с притертой пробкой помещают 20 см³ исследуемой воды, прибавляют 2 см² молибденовокислого аммония и 4 капли раствора серной кислоты (1:1). Раствор перемешивают и через 15 мин колориметрируют в кюветах с толщиной слоя 2–5 мм при $\lambda = 440$ нм. Параллельно проводят “холостое” определение с 20 см³ дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В пробирки вместимостью 20 см³ отбирают 0,0; 1,0; 2,0; ...; 10,0 см³ рабочего раствора силиката натрия (0,05 мг SiO₂/см³), доводят объем до 20 см³ водой, что соответствует содержанию SiO₂ в пробах 0,0; 0,05; 0,10; ...; 0,50 мг/см³. Доливают в каждую пробирку по 2 см³ молибденовокислого аммония и 4 капли раствора H₂SO₄ (1:1). Далее поступают, как описано в “Проведении анализа”.

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая: на оси абсцисс массовые концентрации SiO₂ в пробах, мг/см³; на оси ординат – соответствующие оптические плотности с поправкой на “холостой” опыт.

При применении искусственного раствора в пробирки вмес-

тимостью 20 см³ пипетками вносят раствор пикриновой кислоты в количествах 0,0; 1,0; 2,0; ...; 10,0 см³ и доводят дистиллированной водой до 20 см³, что соответствует окраске кремнесодержащих растворов 0,00; 0,05; 0,10; ...; 0,50 мг SiO₂/см³ в пробе.

Строят калибровочный график, как указано выше.

Обработка результатов

Содержание кремниевой кислоты X (мг SiO₂/дм³), вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая доля кремниевой кислоты в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см³; V – объем пробы воды, взятый для определения, см³.

Содержание кремния X_1 (мг/см³) вычисляют по формуле:

$$X_1 = X \cdot 0,467,$$

где 0,467 – пересчетный коэффициент.

Допустимые расхождения при повторных определениях в интервале концентраций Si от 2 до 15 мг/дм³ составляют 2 %.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа $V = 20$ см³; оптическая плотность пробы – 0,10; оптическая плотность “холостой” пробы – 0,02; оптическая плотность анализируемой пробы с вычетом “холостой” – 0,08; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая доля SiO₂ – 0,115 мг/см³ в пробе.

$$X = 0,115 \cdot 1000 / 20 = 5,75 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 5,75 \cdot 0,467 = 2,69 \text{ мг/дм}^3.$$

7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ

Фосфор является важным биогенным элементом, содержание и формы его в поверхностных водах изменяются в зависимости от сезона. В поверхностные воды фосфаты попадают из почвы, из сточных вод или из органической массы при ее разложении.

Фосфор присутствует в водах в виде различных неорганических фосфатов, соотношение форм которых зависит от величины pH воды (табл. 7.3).

Таблица 7.3

**Соотношение форм фосфорной кислоты в зависимости от рН воды
(в мольных процентах)**

Компонент	рН						
	5	6	7	8	9	10	11
H_3PO_4	0,10	0,01	—	—	—	—	—
H_2PO_4^-	97,99	83,68	33,90	4,88	0,51	0,05	—
HPO_4^{2-}	1,91	16,32	66,10	95,12	99,45	99,59	99,73
PO_4^{3-}	—	—	—	—	0,04	0,36	3,47

Приводится колориметрический метод определения.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”, консервируют добавлением 2 см² хлороформа на 1 дм³ пробы, хранят при $t = 3 \pm 5$ °С не более 3 сут.

Сущность метода. Метод основан на способности фосфатов образовывать с молибдатом аммония в кислой среде под действием восстановителей окрашенное синее соединение фосфорномолибденовой гетерополикислоты $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, интенсивность окраски которого определяют колориметрически. Из всех применяемых для этой цели восстановителей наиболее устойчивую окраску дает свежеприготовленный раствор хлористого олова.

Мешающие влияния. Определению мешают кремниевая и мышьяковая кислоты, окрашивающие растворы в синий цвет, и восстановители: закисное железо, органические вещества, сульфиды и сероводород в концентрациях серы, превышающих 3 мг/дм³. Их устраняют путем предварительного отделения органического вещества бутилацетатом и окислением легко-окисляющихся веществ перманганатом калия. Для этого 100 см³ исследуемой воды помещают в делительную воронку, добавляют 10 см³ раствора серной кислоты (1:1) и по каплям 0,1 н раствор перманганата калия (KMnO_4) до устойчивой в течение нескольких минут слабо-розовой окраски. Затем добавляют 5 см³ бутилацетата, содержимое встряхивают и оставляют до разделения слоев. Слой бутилацетата, окрашенный органическими веществами, отбрасывают, отделившуюся водную часть, содержащую фосфор, анализируют.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Бутилацетат (бутиловый эфир уксусной кислоты) $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$.

Калий марганцевокислый KMnO_4 , раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Кислота серная H_2SO_4 , раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – $1,84 \text{ г/см}^3$).

Аммоний молибденовокислый $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, раствор 100 г/дм^3 . 10 г соли растворяют в дистиллированной воде, объем доводят до 100 см^3 , фильтруют, добавляют 300 см^3 раствора серной кислоты (1:1).

Кислота соляная HCl , плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$.

Медь сернокислая CuSO_4 , раствор 40 г/дм^3 . 4 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре, объем доводят водой до 100 см^3 .

Олово двухлористое SnCl_2 , раствор. 100 мг металлического олова растворяют в $2 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$), добавляют 1 каплю раствора сернокислой меди, подогревают на водяной бане до полного растворения, объем доводят водой до 10 см^3 . Употребляют свежеприготовленный раствор.

Калия фосфат однозамещенный KH_2PO_4 , основной стандартный раствор. 0,1417 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 , доводят объем водой до метки. 1 см^3 раствора содержит 0,1 мг HPO_4^{2-} .

Рабочий раствор фосфата калия, содержащий $0,001 \text{ мг HPO}_4^{2-}/\text{см}^3$. Готовят разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз.

Проведение анализа

10 см^3 исследуемого раствора вносят в мерную пробирку на 20 см^3 , добавляют 2 см^3 молибденовокислого аммония и 1 каплю двухлористого олова. Содержимое пробирки перемешивают однократным перевертыванием при закрытой пробке, оставляют на 5 мин и колориметрируют. При наличии фосфатов раствор окрашивается в голубой цвет.

Параллельно проводят “холостое” определение с дистиллированной водой.

Растворы колориметрируют на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 20–50 мм при $\lambda = 815 \text{ нм}$.

Построение калибровочного графика. В колориметрические пробирки вместимостью 10 см^3 пипеткой вносят рабочий раствор однозамещенного фосфорнокислого калия ($0,001 \text{ мг HPO}_4^{2-}/\text{см}^3$) 0,0; 1,0; 2,0; ...; $10,0 \text{ см}^3$ и доводят до 10 см^3 дистиллированной водой. Полученные растворы соответствуют содержанию HPO_4^{2-} в пробах 0,0; 0,001; 0,002; ...; $0,01 \text{ мг/см}^3$. Добавляют в пробирки по 2 см^3 молибдата аммония и по 1 кап-

ле двухлористого олова. Далее поступают, как в “Проведении анализа”.

Строят калибровочный график: по оси абсцисс откладывают значения массовой концентрации HPO_4^{2-} в пробе, мг/см^3 ; по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности с учетом “холостого” определения.

Обработка результатов

Массовую концентрацию HPO_4^{2-} , X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация HPO_4^{2-} в пробе, найденная по графику, мг/см^3 ; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3 .

Расхождения между повторными определениями при концентрациях HPO_4^{2-} до $0,2 \text{ мг/дм}^3$ составляют 5 %.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа, $V = 10 \text{ см}^3$; оптическая плотность пробы – $0,13$; “холостой” пробы – $0,05$; оптическая плотность пробы с учетом “холостой” – $0,08$; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая концентрация HPO_4^{2-} в пробе – $0,003 \text{ мг/см}^3$.

$$X = 0,003 \cdot 1000 / 10 = 0,3 \text{ мг/дм}^3.$$

7.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА

Содержание бора в подземных водах углеводородных месторождений колеблется от единиц до десятков миллиграммов на 1 дм^3 , указывая на глубинный характер его происхождения.

В зависимости от pH бор может находиться в виде различных боратов (солей борной и полиборной кислот), а также в виде свободных орто- и метаборной кислот. Предполагается также образование в природных водах растворимых органических и неорганических комплексных соединений бора.

В сильнощелочных водах бор находится в виде H_3BO_3 и H_2BO_3^- , соотношение их форм приведено в табл. 7.4.

Учитывая разнообразие соединений бора в природных водах и трудность выявления преобладающего соединения в химических анализах, бор выражают в виде элементного бора (В).

Таблица 7.4

Соотношение H_3BO_3 и H_2BO_3^- в сильнощелочных водах, %

Компонент	pH				
	7	8	9	10	11
H_3BO_3	100	98	63	15	2
H_2BO_3^-	0	2	37	85	96

В поверхностных водах соединения бора содержатся в незначительных концентрациях и являются их естественной составной частью.

Высокое содержание бора отмечается в промышленных и бытовых сточных водах, образующихся при производстве или применении различных стиральных порошков.

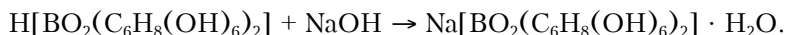
Приводится объемный титриметрический метод определения бора, применимый для широкого диапазона концентраций.

Отбор проб. Пробы отбирают в полиэтиленовую посуду согласно "Требованиям к отбору проб".

Сущность метода. Метод заключается в способности борной кислоты образовывать с органическими гидроокисными соединениями (маннит, инвертный сахар, глюкоза и др.) более сильные комплексные кислоты, которые могут быть количественно оттитрованы щелочью. Константа диссоциации комплексной маннито-борной кислоты $K = 6 \cdot 10^{-6}$, в 10^4 раз больше, чем первая константа диссоциации борной кислоты ($K = 6 \cdot 10^{-10}$). Поэтому борная кислота, как чрезвычайно слабая, не титруется. Добавление маннита (или инвертного сахара) переводит борную кислоту в маннито-борную по реакции:



которая оттитровывается с индикатором фенол-рот или фенолфталеином.



Мешающие влияния. Определению мешают железо, алюминий, медь, никель и другие тяжелые металлы, фосфаты, аммоний, фтор, слабые кислоты (H_2CO_3 , H_2S , CO_2 , H_2SiO_3), окрашенные органические вещества, карбонаты, гидрокарбонаты.

Допустимые концентрации мешающих веществ при определении бора: $\text{Fe}^{3+} - 1,0 \text{ мг/дм}^3$; $\text{NH}_4^+ - 10 \text{ мг/дм}^3$; $\text{HPO}_4^{2-} - 50 \text{ мг/дм}^3$; $\text{SiO}_2 - 100 \text{ мг/дм}^3$. От влияния этих компонентов освобождаются путем взятия на анализ меньших аликвот исследуемой воды.

От многих элементов в виду их низкой концентрации можно не освобождаться.

От углекислого газа и сероводорода освобождаются кипячением.

От Fe^{3+} освобождаются осаждением щелочью.

При содержании аммония более 1 мг в пробе его удаляют кипячением пробы со щелочью.

Органические вещества и окраску удаляют активированным углем. Для этого 10 см³ исследуемой воды помещают в стакан, подкисляют 0,5 см³ HCl (100 г/дм³), добавляют ~50 мг угля (на кончике шпателя), перемешивают раствор и оставляют на 1 ч. После этого уголь отфильтровывают через фильтр “синяя лента” и промывают водой (для уплотнения фильтр предварительно обрабатывают сначала холодной, затем два раза кипящей водой). Общий объем доводят до 50 см³ и продолжают операции как в проведении анализа.

Карбонатные и гидрокарбонатные ионы разрушают соляной кислотой, предварительно добавляя ее к исследуемой воде, удаляют CO₂ и оттитровывают избыток HCl раствором щелочи с индикатором метил-рот.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду, освобожденную от CO₂ кипячением.

Метиловый красный, индикатор, раствор 2 г/дм³. 0,2 г индикатора растворяют в 100 см³ 60 % этилового спирта (61 см³ спирта + 39 см³ воды).

Феноловый красный, индикатор, раствор 4 г/дм³. 0,4 г индикатора растворяют в 100 см³ 20 % этилового спирта (20 см³ спирта + 80 см³ воды).

Метиловый оранжевый, индикатор, раствор 1 г/дм³. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см³ горячей воды. После охлаждения раствор фильтруют.

Фенолфталеин, индикатор, раствор 10 г/дм³. 1 г индикатора растворяют в 100 см³ этилового спирта.

Кислота соляная HCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Кислота борная H₃BO₃, стандартный раствор, содержащий бор 0,1 мг/см³. 0,286 г дважды перекристаллизованной H₃BO₃ помещают в колбу вместимостью 500 см³ и растворяют в воде, объем раствора доводят до метки.

Буферная смесь (рН = 7,6). Буферную смесь готовят путем смешивания растворов А и Б.

Раствор А, 0,2 М раствор натрия фосфорнокислого двузамещенного. 3,5595 г Na₂HPO₄ · H₂O растворяют в воде в мерной колбе на 100 см³, объем раствора доводят до метки.

Раствор Б, 1 М раствор лимонной кислоты. 2,1 г лимонной кислоты растворяют в воде в мерной колбе емкостью 100 см³, объем доводят до метки.

С помощью бюреток и пипеток отмеривают 93,65 см³ раствора А и 6,35 см³ раствора Б, смешивают их в колбе, добавляют 4 капли раствора фенолового красного. Раствор хранят плотно закрытым.

Маннит (кристаллический). Используется без какой-либо предварительной обработки, но должен быть проверен холостым опытом на содержание свободной минеральной кислоты. Найденное количество кислоты учитывается при определении бора.

Бария гидроксид Ba(OH)₂·8H₂O, раствор 0,025 н или натрия гидроксид NaOH, раствор 0,025 н. 100 г Ba(OH)₂·8H₂O или NaOH заливают 100 см³ освобожденной от углекислоты прокипяченной дистиллированной водой, интенсивно взбалтывают, закрывают и оставляют стоять 5–7 сут. После этого определяют нормальность полученного раствора.

Отбирают пипеткой точно 1 см³ (V) полученной щелочи, добавляют 10 см³ дистиллированной воды и титруют 0,1 н раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Нормальность раствора Ba(OH)₂ (н) рассчитывается:

$$V \cdot n = V_1 \cdot n_1,$$

где V₁ – объем HCl 0,1 н, израсходованный на титрование, см³; n₁ – нормальность HCl.

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ отмеряют раствор Ba(OH)₂ 0,025 н в количестве 1000 см³, объем доводят до метки водой, освобожденной от углекислоты. Полученный раствор Ba(OH)₂ имеет нормальность 0,025.

Пример. На титрование 1 см³ Ba(OH)₂ пошло 2,4 см³ HCl 0,1 н; $n_{\text{Ba(OH)}_2} = 2,4 \cdot 0,1 = 0,24$.

$$V_{\text{Ba(OH)}_2} = 1000 \cdot 0,025 / 0,24 = 104,2 \text{ см}^3.$$

Для приготовления раствора 0,025 н берут 104,2 см³ раствора Ba(OH)₂, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в воде, объем доводят до метки.

Установка титра 0,025 н раствора Ba(OH)₂. Отбирают 10 см³ стандартного раствора борной кислоты, добавляют 40 см³ воды и проводят определение как указано в проведении анализа.

Титр $T_{\text{Ba(OH)}_2}$ (мг/см³) вычисляют по формуле

$$T_{\text{Ba(OH)}_2} = V \cdot C / V_1,$$

где V – объем борной кислоты, см^3 ; C – содержание бора в растворе борной кислоты, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_1 – объем 0,025 н Ba(OH)_2 , израсходованный на титрование борной кислоты после добавления маннита, см^3 .

Пример. На титрование 10 см^3 стандартного раствора борной кислоты пошло 3,7 см^3 0,025 н Ba(OH)_2 :

$$T_{\text{Ba(OH)}_2} = 10 \cdot 0,1 / 3,7 = 0,27 \text{ мг}/\text{см}^3.$$

Титрование проводят три раза и берут среднее значение.

Уголь активированный. 20 г активированного угля заливают 200 см^3 соляной кислоты (10 $\text{г}/\text{дм}^3$), смесь перемешивают и оставляют на ночь. После этого раствор кислоты сливают, уголь заливают дистиллированной водой ($V = 200 \text{ см}^3$), хорошо взбалтывают, снова сливают. Промывку проводят до отрицательной реакции на ион хлора, отмытый уголь высушивают в термостате при температуре 70–80 °С и хранят в банке с притертой пробкой.

Проведение анализа

В коническую колбу пипеткой отмеряют 10 см^3 исследуемой воды, цилиндром 40 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 2–4 капли раствора метилового красного (2 $\text{г}/\text{дм}^3$) и приливают по каплям 0,1 н раствор HCl до кислой реакции и избыток 0,5 см^3 . Колбу соединяют с обратным холодильником и раствор кипятят в течение 10 мин для удаления CO_2 .

При наличии сероводорода кипячение продолжают до отсутствия H_2S по качественной реакции на свинцовую бумагу (для этого намоченную в дистиллированной воде полоску свинцовой бумаги кладут на открытый конец холодильника). Затем колбу отсоединяют от холодильника, закрывают резиновой пробкой, снабженной двумя отверстиями: в одном находится стеклянная трубка с натронной известью, другое, предназначенное для носика бюретки, должно быть закрыто стеклянной палочкой.

Колбу быстро охлаждают холодной водой, оттитровывают избыток HCl раствором Ba(OH)_2 0,025 н до появления желтой окраски по метиловому красному.

Далее определение ведут или а) с индикатором фенолфталеин или б) с индикатором феноловый красный:

а) к исследуемой воде после нейтрализации избытка соляной кислоты добавляют 4–5 капель раствора фенолфталеина

(10 г/дм³), 0,5–1 г маннита и титруют маннито-борную кислоту 0,025 н раствором щелочи до перехода окраски в розовую. Прибавляют новую порцию маннита и титруют снова до розовой окраски. Если цвет раствора при прибавлении новой порции маннита не изменился, то считают титрование законченным;

б) к исследуемой воде после нейтрализации избытка соляной кислоты прибавляют 4 капли фенолового красного и продолжают титровать щелочью до исчезающей в течение минуты окраски, соответствующей окраске стандарта, в качестве которого используется буферный раствор, имеющий рН = 7,6. Прибавляют 0,5–1 г маннита и титруют выделившуюся маннито-борную кислоту 0,025 н раствором щелочи до цвета стандарта. Добавление новых порций маннита и титрование продолжают до тех пор, пока при внесении очередной порции маннита раствор не перестает менять розовую окраску.

При повышенных концентрациях бора после добавления в анализируемый раствор маннита окраска его может быть розовой. Это связано со значительным понижением рН раствора от образовавшейся маннито-борной кислоты, что влечет переход в розовый цвет индикатора метилового красного. При титровании такого раствора щелочью окраска постепенно переходит в желтую и в конце титрования снова розовеет от индикатора фенолового красного. В таком случае необходимо повторить анализ с меньшим объемом воды.

Обработка результатов

Массовую концентрацию бора X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = V_1 \cdot T \cdot 1000 / V,$$

где V – объем исследуемой воды, см³; V_1 – объем 0,025 н Ва(ОН)₂, израсходованный на титрование бора после добавления маннита, см³; T – титр 0,025 н раствора Ва(ОН)₂, мг/см³.

Допустимые расхождения между повторными определениями 1 мг/дм³, если его содержание не превышает 20 мг/дм³; при более высоких концентрациях – 5 %.

Пример. Объем исследуемой воды $V = 10$ см³; объем 0,025 н Ва(ОН)₂, израсходованный на титрование, $V_1 = 1,77$ см³; $T_{\text{Ва(ОН)}_2} = 0,27$.

$$X = 1,77 \cdot 0,27 \cdot 1000 / 10 = 47,79 \text{ мг/дм}^3.$$

7.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ

О концентрации бария в подземных водах газовых и газоконденсатных месторождений имеется мало данных. Содержание бария может оказаться ценным коррелятивом для различия отдельных горизонтов и пластов в пределах одного месторождения, которые трудно отличить по химическому составу (например, валанжинские пласты Севера Тюменской области). Практика показала, что присутствие в подземных водах иона бария находится в прямой зависимости от наличия или отсутствия газонефтяной залежи и при удалении от контура нефтегазоносности снижается. Причем в чисто газовой залежи содержание бария, как правило, выше чем в газоконденсатной.

Приводится весовое определение бария.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб” и подкисляют HCl (плотность – 1,19 г/см³) из расчета 1 см³ на 1 дм³ воды.

Сущность метода. Метод основан на соосаждении иона бария серной кислотой с образованием малорастворимого мелкокристаллического осадка BaSO₄ с последующим определением его весовым методом.

Мешающие влияния. Определению мешают карбонаты кальция и магния, так как с ними могут соосаждаться карбонаты бария, поэтому пробу подкисляют при отборе.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 2 н. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают ~0,5 дм³ дистиллированной воды, добавляют 56 см³ серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³). После охлаждения доводят объем водой до метки.

Кислота соляная HCl, раствор 2 н. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают ~0,5 дм³ воды добавляют 162 см³ соляной кислоты (плотность – 1,19 г/см³) и после охлаждения доводят объем водой до метки.

Серебро азотнокислое AgNO₃, раствор 0,1 н. Способ приготовления описан ранее.

Проведение анализа

25 см³ исследуемого раствора отбирают в термостойкий стакан вместимостью 100 см³ и нагревают на водяной бане почти до кипения. Для предупреждения образования коллоидных осадков вводят в пробу 3 см³ 2 н раствора соляной кислоты. Медленно (1 капля в секунду) добавляют 3 см³ серной кислоты

(2 н), предварительно подогретой, тщательно и энергично перемешивая смесь стеклянной палочкой.

Выпавший мелкокристаллический осадок оставляют на водяной бане на 2–3 ч для созревания. Затем накрывают стакан часовым стеклом и оставляют его на ночь.

Для проверки полноты осаждения на следующий день в раствор над созревшим и отстоявшимся осадком осторожно вводят 1–2 капли раствора серной кислоты (2 н). В случае неполного осаждения при повторном добавлении серной кислоты происходит помутнение раствора из-за образовавшегося осадка сульфата бария. Необходимо добавить еще 1 см³ раствора серной кислоты и повторить операции, связанные с созреванием и выпадением осадка.

При отсутствии мути осадок количественно переносят на воронку с фильтром “синяя лента”, промывая горячей водой с 1–2 каплями раствора серной кислоты до отрицательной реакции на ион хлора (проба с AgNO₃).

Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянного веса фарфоровый тигель и озоляют на газовой горелке, наблюдая, чтобы не происходило вспышки фильтра при озолении, так как, в этом случае, может произойти образование сульфида бария по реакции: $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} = \text{BaS} + 4\text{CO}$, и количество образовавшегося сульфата бария окажется существенно заниженным.

Затем тигель с озоленным осадком помещают в муфельную печь и доводят до постоянного веса при температуре 800 °С.

Обработка результатов

Массовую концентрацию бария X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = (a - b) \cdot 0,5885 \cdot 1000 / V,$$

где a – масса тигля с осадком, мг; b – масса тигля, мг; 0,5885 – коэффициент пересчета BaSO₄ на Ba; V – объем пробы, взятый на анализ, см³.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 3–5 % в зависимости от концентрации бария в воде.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа $V = 25$ см³; масса тигля с осадком $a = 8676,5$ мг; масса пустого тигля $b = 8676,0$ мг.

$$X = (8676,5 - 8676,0) \cdot 0,5885 \cdot 1000 / 25 = 11,77 \text{ мг/дм}^3.$$

7.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Присутствие ртути отмечено в подземных водах углеводородных месторождений. Она может находиться в ионной форме (Hg^{2+}) и в составе ртутьорганических комплексов, в виде которых осуществляется ее миграция. Основной формой миграции ртути считают газопаровую фазу, поэтому ртуть присутствует и в конденсационных водах, и в газовой фазе. Известна прямая связь ртути с тепловыми аномалиями.

Ртуть и ее соединения способны накапливаться в водах и породах. При разработке месторождений существует опасность попадания пластовых вод на поверхность. В связи с этим определение ртути должно быть предусмотрено при проведении гидрогеоэкологического мониторинга.

Отбор проб. Пробы отбирают в полиэтиленовые емкости согласно “Требованиям к отбору проб”. В присутствии механических примесей пробу фильтруют через плотный фильтр “синяя лента” и консервируют серной кислотой (плотность – $1,84 \text{ г/см}^3$) или азотной кислотой (плотность – $1,39 \text{ г/см}^3$) из расчета 1 см^3 кислоты на 1 дм^3 пробы. Анализ выполняют сразу после доставки проб в лабораторию.

Сущность метода. Фотометрическое определение основано на взаимодействии ртути (II) с дитизоном в кислой среде ($\text{pH} \sim 1,5 \div 2$) с образованием желто-оранжевого комплекса – дитизоната ртути, который растворяется в органическом растворителе.

Метод специфичен для ртути и применим для широкого диапазона концентраций от сотых долей миллиграмма до десятков миллиграмм в 1 дм^3 .

Мешающие влияния. Метод весьма чувствителен к малейшим загрязнениям, поэтому применяемая посуда должна быть предназначена только для этого анализа, делительная воронка для экстрагирования должна быть выполнена из кварцевого или молибденового стекла.

Определению мешают медь, серебро, которые в кислой среде образуют также дитизонаты, экстрагируемые хлороформом. Влияние меди устраняют переводом ее в комплексные соединения трилоном Б, серебра – роданистым калием.

В пробах воды с большим содержанием кальция (больше 10 г/дм^3) вместо серной кислоты для консервации применяют азотную кислоту (1:1) в количестве 5 см^3 на 1 дм^3 пробы, так как при прибавлении серной кислоты образуется сульфат кальция, мешающий определению ртути. Количество дитизона при этом уменьшают вдвое.

Перед определением проводят окисление пробы перманганатом калия для выделения ртути (II). При этом органические вещества и восстановители, присутствующие в воде, окисляются и переходят в форму, не мешающую дальнейшему определению ртути.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4 , раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,84 г/см³).

Гидроксиламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, раствор 100 г/дм³. 10 г гидроксиламина растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Водорода пероксид H_2O_2 , раствор. 10 см³ пергидроля (33 %) разбавляют водой до 100 см³. Раствор хранят в темной склянке.

Кислота азотная HNO_3 , раствор. 16,7 см³ кислоты (плотность – 1,39 г/см³) разбавляют водой до 1 дм³.

Калий марганцевокислый KMnO_4 , раствор 30 г/дм³. 3 г соли растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см³.

Калий марганцевокислый KMnO_4 , раствор 1 н. 31,6 г соли растворяют в воде, объем раствора доводят до 1 дм³.

Трилон Б, раствор 1 н. 186 г трилона Б растворяют в воде, объем доводят до 1 дм³.

Калий роданистый KCNS , раствор 100 г/дм³. 10 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Аммиак NH_4OH , водный раствор 1:100. Один объем аммиака (25 %) растворяют в 100 см³ воды.

Хлороформ медицинский.

Кислота аскорбиновая, раствор 30 г/дм³, 3 г кислоты растворяют в воде, объем доводят до 100 см³. Раствор готовят перед проведением анализа.

Кислота соляная HCl раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,19 г/см³).

Основной раствор дитизона $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{S} = \text{NC}_6\text{H}_5$, $1 \cdot 10^{-3}$ М. 0,0641 г дитизона растворяют в 250 см³ хлороформа.

Рабочий раствор дитизона, $1 \cdot 10^{-4}$ М. Перед анализом основной раствор разбавляют в 10 раз хлороформом.

Очистка дитизона. 1 г препарата, имеющегося в продаже, растворяют в 100 см³ хлороформа, жидкость помещают в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты (30 г/дм³) и 100 см³ раствора гидроксиламина (100 г/дм³). Встряхивают смесь в воронке в течение двух минут, затем оставляют воронку в вертикальном положении до полного расслоения. Дитизон переходит в вод-

ный слой в виде желтого первичного дитизоната аммония, а продукты его окисления остаются в слое органического растворителя, окрашивая его в желтый или коричневый цвет. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 1 дм³, следя за тем, чтобы в водном аммиачном растворе не осталось капель хлороформа. Извлечение дитизона свежими порциями аммиачного раствора с аскорбиновой кислотой повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не будут окрашены в желтый цвет (для этого обычно требуется 5–6 извлечений).

Аммиачные растворы, содержащие дитизон, собирают вместе в делительную воронку, подкисляют раствором соляной кислоты (1:1) до кислой реакции, пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого перейдет в бледно-зеленый. Осадок дитизона отфильтровывают через бумажный фильтр, 2–3 раза промывают раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей из промывалки в нижнюю часть фильтра, и оставляют на воздухе до высушивания. Сухой очищенный дитизон хранят в плотно закрытой посуде в темном месте.

Ртуть азотнокислая $\text{Hg}(\text{NO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, основной стандартный раствор, содержащий Hg^{2+} 0,1 мг/см³. 0,166 г соли ртути растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в небольшом количестве воды, подкисляют 2–3 каплями концентрированной HNO_3 , объем доводят до метки водой.

Рабочий стандартный раствор ртути, содержащий Hg^{2+} 0,001 мг/см³. 1 см³ основного стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и объем доводят водой до метки. Срок годности 2–3 дня. Раствор хранят в прохладном темном месте.

Проведение анализа

100–200 см³ пробы помещают в плоскодонную колбу со шлифом, приливают 10 см³ раствора H_2SO_4 (1:1) и несколько капель раствора KMnO_4 (1 н), присоединяют к обратному холодильнику и кипятят в течение 10 мин. Если раствор обесцвечивается, добавляют 2–3 капли раствора KMnO_4 , окраска должна сохраняться в течение 15 мин. Большой избыток перманганата мешает определению.

После охлаждения пробы обратный холодильник ополаскивают небольшими порциями воды в колбу, отсоединяют и по каплям добавляют раствор солянокислого гидроксиламина (100 г/дм³) до полного обесцвечивания раствора. Переносят

пробу в делительную воронку на 250 см³, приливают 10 см³ раствора уксусной кислоты, 5 см³ раствора трилона Б, 0,5 см³ раствора KCNS, тщательно перемешивают. Затем добавляют 5 см³ рабочего раствора дитизона в хлороформе и встряхивают смесь в течение двух минут. После расслоения смеси сливают хлороформенный раствор в градуированную пробирку с притертой пробкой и доводят объем экстракта до 5 см³. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при $\lambda = 490$ нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм. Параллельно проводят в тех же условиях “холостое” определение.

Массовую концентрацию Hg²⁺ определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В плоскодонные колбы со шлифами на 250 см³ помещают 200 см³ дистиллированной воды, приливают пипеткой рабочий стандартный раствор ртути (0,001 мг/см³) в количествах 0,0; 0,1; 0,2; ...; 1,0; ...; 5,0 см³, что соответствует массовой концентрации ртути в пробах 0,0; 0,0001; 0,0002; ...; 0,001; ...; 0,005 мг/см³. Растворы обрабатывают описанным ранее способом.

По полученным данным строят калибровочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация ртути в пробе с учетом “холостой” пробы, мг/см³; на оси ординат – соответствующая оптическая плотность.

Обработка результатов

Массовую концентрацию ртути X (мг/дм³) определяют по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация ртути в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Допустимые расхождения между повторными определениями при концентрации ртути от 0,1 до 2,0 мг/дм³ составляет 4 %.

7.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА

Мышьяк в природных водах распространен незначительно, что объясняется низким содержанием его в горных породах. Миграция его в водах происходит, в основном, в форме ионов HAsO_3^{2-} и HAsO_3^- . Содержание мышьяка в водах газовых и

газоконденсатных месторождений измеряется единицами мкг и ниже. В пластовых водах, содержащих сероводород, мышьяк, как правило, не обнаруживается, что связано с соосаждением его в виде сульфида мышьяка.

В силу высокой токсичности, определение мышьяка должно быть включено в комплекс компонентов при проведении гидро-геоэкологического мониторинга.

Приводится колориметрический метод определения.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”, консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты из расчета 3 см³ на 1 дм³ пробы. Определение проводят не позже трех суток после отбора.

Сущность метода. Метод основан на извлечении всех форм мышьяка из воды гидроксидом железа с последующим восстановлением мышьяка хлористым оловом до коллоидного элементного мышьяка. При этом раствор окрашивается в красновато-коричневый цвет, интенсивность которого пропорциональна содержанию мышьяка.

Мешающие влияния. Определению мешают:

органические соединения, их устраняют кипячением пробы с добавлением серной кислоты и пероксида водорода;

железо, мышьяк может выпадать в осадок с гидроксидом железа, поэтому при исследовании железистых вод осадок проверяют на присутствие мышьяка.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H₂SO₄, плотность – 1,84 г/см³.

Водорода пероксид H₂O₂, 33%-ный.

Кислота соляная HCl, раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,19 г/см³).

Железо хлорное FeCl₃·6H₂O, раствор 100 г/дм³. 13,9 г хлорного железа помещают в колбу вместимостью 100 см³, растворяют и доводят до метки раствором соляной кислоты (1:1).

Аммиак NH₄OH, водный раствор. К 440 см³ раствора аммиака (25%-ного) добавляют воду до объема 1 дм³.

Железо-аммиачные квасцы Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, раствор 100 г/дм³. 10 г квасцов помещают в колбу на 100 см³ и доводят до метки водой.

Медь сернокислая CuSO₄·5H₂O, раствор 10 г/дм³. 1 г соли помещают в мерный цилиндр вместимостью 100 см³, растворяют и доводят объем до метки раствором соляной кислоты (1:1).

Олово хлористое SnCl₂, раствор. 10 г металлического гранулированного олова растворяют в концентрированной HCl в

мерной колбе вместимостью 100 см³ при нагревании на водяной бане. Выдерживают в течение 2–3 ч. После охлаждения объем доводят кислотой до метки. Используют только свежеприготовленный раствор.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 1 н. Готовят из фиксана-ла, содержащего 4 г щелочи растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 1 н. Готовят из фиксана-ла, содержащего ампулы растворяют в воде и объем доводят до 100 см³.

Стандартный раствор, содержащий мышьяк 0,1 мг/см³. 0,132 г As₂O₃ растворяют в 10 см³ раствора гидроксида натрия, прибавляют 10 см³ раствора серной кислоты (1 н) и доводят дистиллированной водой до 1 дм³.

Рабочий стандартный раствор, содержащий мышьяк 0,001 мг/см³. Готовят разведением основного стандартного раствора в 100 раз. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

Проведение анализа

Аликвоту исследуемой воды, содержащую не более 0,2 мг мышьяка, доводят до 100 см³ дистиллированной водой, прибавляют 0,5 см³ железо-аммиачных квасцов, нагревают до кипения, прибавляют по каплям аммиак до полного осаждения железа и оставляют на водяной бане на 15–20 мин. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой с NH₄OH (несколько капель). Затем подставив под воронку стакан, в котором проводилось совместное осаждение железа и мышьяка, растворяют на воронке осадок 2–3 см³ горячей HCl (1:1) и переводят фильтрат из стакана в пробирку вместимостью 20 см³. К полученному раствору, объем которого не должен превышать 5–7 см³, добавляют 1 см³ раствора CuSO₄ в HCl и 5 см³ раствора хлористого олова в кислоте.

Доводят объем раствором соляной кислоты (1:1) до 15 см³, нагревают на водяной бане 20 мин, охлаждают и колориметрируют при $\lambda = 560$ нм. Параллельно проводят “холостое” определение с 100 см³ дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В градуированные пробирки вместимостью 20 см³ отмеривают 0,0; 0,1; 0,2; ...; 1,5 см³ рабочего стандартного раствора мышьяка (0,001 мг/см³), что соответствует содержанию мышьяка в пробах 0,0; 0,0001; 0,0002; ...; 0,0015 мг/см³. Прибавляют 2–3 капли хлорида железа в соляной кислоте, 1 см³ CuSO₄ и 5 см³ раствора хлорис-

того олова в соляной кислоте, как при выполнении определения. Доводят объем соляной кислотой до 15 см³, нагревают на водяной бане 20 мин, охлаждают и колориметрируют. По полученным данным строят калибровочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация мышьяка в пробе, мг/см³; на оси ординат – соответствующее значение оптической плотности с учетом “холостого” определения.

Обработка результатов

Массовую концентрацию мышьяка X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V.$$

где a – массовая концентрация As в пробе, найденная по графику, мг/см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Допустимые расхождения при повторных определениях при концентрации мышьяка 0,1 мг/дм³ – 20 %.

Пример. 100 см³ определяемой воды, обработанной согласно методике, соответствует по цвету раствору, содержащему 1,3 см³ стандартного раствора мышьяковистого натрия (или 0,0013 мг As в 1 см³).

$$X = 1,3 \cdot 0,001 \cdot 1000 : 100 = 0,013 \text{ мг/дм}^3.$$

7.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

Ванадий – один из наиболее рассеянных элементов: содержание его в земной коре составляет 0,015 %, постоянно обнаруживается в нефтях, битумах, торфах, углях. Растворенный в природных водах ванадий часто не имеет генетической связи с нефтью, но иногда используется в корреляционных целях.

Ванадий образует в воде устойчивые анионные комплексы $(V_4O_{12})^{4-}$ и $(V_{10}O_{26})^{6-}$. Существенную роль в миграции ванадия выполняют растворенные комплексные соединения с органическими веществами, особенно с гумусовыми кислотами.

Максимальное содержание ванадия в природных водах – 0,5 мг/дм³. Предельно допустимая концентрация ванадия в водоемах по санитарно-токсикологическому показателю составляет 0,1 мг/дм³.

Приводится колориметрический метод определения ванадия.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”, консервируют добавлением 5 см³ концентрированной азотной кислоты на 1 дм³ исследуемой воды. Объем пробы – от 500 до 1000 см³.

Сущность метода. Метод основан на фотометрическом определении ванадия в кислой среде в виде окрашенного тройного комплексного соединения с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и пероксидом водорода.

Мешающие влияния. Определению мешают алюминий, железо, титан. Их устраняют концентрированием ванадия на гидроксиде магния.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 40 г/дм³. 4 г щелочи растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Магния сульфат MgSO₄, раствор 100 г/дм³. 10 г соли растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Фенолфталеин (индикатор), раствор 1 г/дм³. 0,1 г индикатора помещают в цилиндр, объем доводят водой до 100 см³.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 1:9. К девяти объемам воды приливают один объем кислоты (плотность – 1,84 г/дм³).

Водорода пероксид H₂O₂, раствор 1:29. 1 объем пероксида водорода (плотность – 1,112 г/дм³) растворяют в 29 объемах дистиллированной воды. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Калий марганцевокислый KMnO₄, раствор 10 г/дм³. 1 г соли растворяют в воде и доводят объем до 100 см³.

Натрий азотистокислый NaNO₂, раствор 10 г/дм³. 1 г соли помещают в цилиндр вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки водой.

Мочевина (карбамид) CO(NH₂)₂, раствор 100 г/дм³. 10 г мочевины помещают в цилиндр вместимостью 100 см³ и доводят объем водой до метки.

Натрий фтористый NaF, раствор 40 г/дм³. 4 г натрия соли помещают в цилиндр вместимостью 100 см³ и доводят до метки водой.

4-(2-пиридилазо)-резорцин (мононатриевая соль) C₁₁H₈O₂Na × H₂O, раствор 0,5 г/дм³. 0,05 г соли помещают в цилиндр и доводят водой до 100 см³. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Ванадия окись V₂O₅, стандартный раствор, содержащий ванадий 0,1 мг/см³. 0,1785 г прокаленной при 500 °С окиси ванадия, растворяют в 5 см³ раствора NaOH (40 г/дм³), нейтрализуют раствором H₂SO₄ (1:9), добавляют избыток 10–20 см³ кис-

лоты. Затем переносят в мерную колбу на 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Рабочий раствор, содержащий ванадий 0,01 мг/см³. 10 см³ стандартного раствора переносят в мерную колбу на 100 см³ и доливают до метки водой. Раствор готовят в день применения.

Проведение анализа

В случае, если проба воды была подкислена при отборе (законсервирована), перед определением аликвоту нейтрализуют щелочью. Для расчета объема щелочи 10 см³ отдельной пробы в присутствии фенолфталеина титруют раствором гидроксида натрия (40 г/дм³).

100 см³ исследуемой пробы нейтрализуют рассчитанным объемом щелочи, добавляют еще 2 см³ раствора NaOH (40 г/дм³), перемешивают, добавляют 2 см³ раствора MgSO₄ (100 г/дм³), перемешивают и оставляют в покое до полного осаждения осадка (можно оставить на ночь). Если проба содержит достаточно большое количество магния, что видно по выпадению осадка из пробы после добавления в нее щелочи, сернокислый магний в пробу не добавляют.

После отстаивания большую часть раствора над осадком сливают сифоном, а остаток отфильтровывают через фильтр (белая лента). Осадок на фильтре промывают 1–2 раза небольшим количеством дистиллированной воды, воронку с промытым осадком переносят в мерную колбу на 50 см³ и растворяют осадок 10 см³ раствором H₂SO₄ (1:9), собирая фильтрат в мерную колбу. Фильтр после растворения осадка промывают 1–2 раза небольшим количеством дистиллированной воды.

К раствору в мерной колбе приливают 0,5 см³ раствора пероксида водорода (1:29) и по каплям раствор марганцевокислого калия (10 г/дм³) до устойчивой розовой окраски. Через 1–2 мин добавляют по каплям при перемешивании раствор азотистокислого натрия (10 г/дм³) до появления слабо-желтой окраски и не позднее чем через 1 мин приливают 5 см³ раствора мочевины (100 г/дм³) (чтобы при анализе выдержать интервал времени, работают одновременно с партией в шесть проб).

Затем при постоянном перемешивании добавляют 2 см³ раствора фтористого натрия (40 г/дм³), 2,5 см³ раствора монованата натрия (0,5 г/дм³) и 2 см³ раствора пероксида водорода, доливают водой до метки и выдерживают в кипящей водяной бане в течение 10 мин. После этого пробу охлаждают в кристаллизаторе со льдом в течение 15 мин и сразу колориметри-

руют при $\lambda = 540$ нм в кювете с толщиной слоя 50 мм. Параллельно проводят “холостое” определение со 100 см³ дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В стаканы на 100 см³ пипеткой помещают 0,0; 0,3; 0,5; ...; 3,0 см³ рабочего стандартного раствора (0,01 мг/см³), что соответствует массовой концентрации ванадия в пробе 0,0; 0,003; 0,005; ...; 0,030 мг/см³. Приливают водопроводную воду (для лучшего образования осадка Mg(OH)₂) до объема 100 см³ и далее ведут определение, как указано в проведении анализа.

Растворы колориметрируют и по полученным данным строят калибровочный график, откладывая: по оси абсцисс – массовую концентрацию ванадия в пробе, мг/см³; по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности с учетом “холостой” пробы.

Обработка результатов

Содержание ванадия X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V.$$

где a – массовая концентрация ванадия в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см³; V – объем исследуемой пробы, взятый на анализ, см³.

Допустимые расхождения при повторных определениях составляют 20 %.

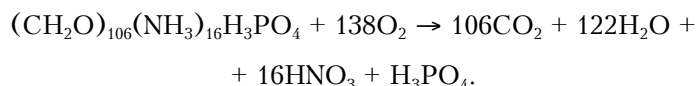
Пример. Объем пробы, взятый для анализа $V = 100$ см³; оптическая плотность “холостой” пробы – 0,06; оптическая плотность пробы с поправкой на “холостой” опыт – $(0,08 - 0,06) = 0,02$; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая концентрация ванадия $a = 0,01$ мг/см³. $X = 0,01 \cdot 1000 / 100 = 0,1$ мг/дм³.

Г л а в а 8

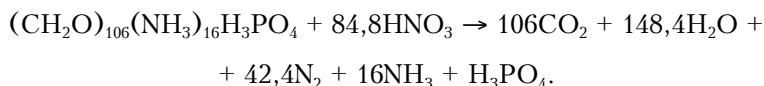
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРЕННОЙ ОРГАНИКИ

8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

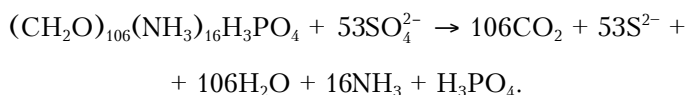
Воды, контактирующие с месторождениями углеводородов, характеризуются наличием органического вещества, состав которого в водах в общем виде выражается формулой $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$. При взаимодействии с сильными окислителями органическое вещество окисляется до углекислого газа. В присутствии кислорода окисление протекает по уравнению



По мере расходования кислорода система переходит к потреблению кислорода, освобождающегося в процессе денитрификации соединений, содержащих NO_3^- , по схеме:



В анаэробных условиях, когда запасы кислорода исчерпываются, происходит бактериальная сульфат-редукция:



Количественно органическое вещество оценивается удвоенным содержанием органического углерода.

Наибольшее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ обнаружено в водах, контактирующих с нефтяными залежами. В водах газовых залежей того же района содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ понижено, в водах непродуктивных зон оно еще меньше. Обогащение вод органическим углеродом по мере приближения к контурам нефтегазоносности может служить поисковым критерием для выделения этих зон.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно "Требованиям к от-

бору проб” в стеклянную посуду, которую ополаскивают не менее двух раз отбираемой водой. Допускается непродолжительное (в течение 3 дн.) хранение проб при температуре 3–4 °С. При более длительном хранении используют консерванты: раствор хлорида ртути HgCl_2 (0,1 см³ на 25 см³ пробы) или концентрированную серную кислоту (1 см³ на 100 см³ пробы).

Сущность метода. Метод основан на окислении органического вещества до углекислоты с сернохромовой смесью при нагревании с последующим оттитровыванием избытка непрореагировавшей сернохромовой смеси раствором соли Мора в присутствии индикатора дифениламина.

Мешающие влияния. Определению мешают: двухвалентное железо, сероводород и другие легко окисляемые вещества. В этом случае в пробу добавляют 1–5 см³ пероксида водорода (30%-ного), раствор нагревают до 70 °С, охлаждают, в случае необходимости фильтруют. Конечный расчет производят на аликвоту, взятую до устранения мешающих влияний.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Водорода пероксид H_2O_2 , 30%-ный водный раствор.

Серебро сернокислое Ag_2SO_4 , кристаллическое.

Кислота серная H_2SO_4 , плотность – 1,84 г/см³.

Калия бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Сернохромовая смесь, раствор 0,4 н. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 20 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворяют в небольшом количестве воды (~200 см³), вносят небольшими порциями 0,5 дм³ серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³) и после охлаждения объем раствора доводят водой до метки.

Кислота фосфорная H_3PO_4 , плотность – 1,7 г/см³.

Дифениламин $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$, раствор 5 г/дм³. 0,5 г дифениламина растворяют в 20 см³ воды в мерном цилиндре вместимостью 100 см³ и небольшими порциями прибавляют серную кислоту (плотность – 1,84 г/см³) до метки.

Соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раствор 0,2 н. 78,4 г соли помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ с дистиллированной водой и осторожно добавляют 20 см³ серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³). После охлаждения объем раствора доводят водой до метки.

Проведение анализа

25 см³ исследуемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 0,1 г сернокислого серебра, 1 см³ концентрированной серной кислоты и ставят в темное

место на 1,5 ч для осаждения хлоридов. Затем приливают 10 см³ сернохромовой смеси, ставят на горячую песчаную баню, нагревают до слабого кипения и кипятят 5 мин (колбу накрывают воронкой с коротким носиком). По охлаждении добавляют 2 см³ фосфорной кислоты, 8 капель дифениламина и оттитровывают избыток непрореагировавшей сернохромовой смеси раствором соли Мора до перехода синего цвета в грязно-зеленый. Во время титрования содержимое колбы тщательно перемешивают, так как изменение окраски происходит от одной капли довольно медленно. Параллельно проводят “холостое” определение с дистиллированной водой.

Обработка результатов

Содержание углерода X (мг/дм³) определяют по формуле

$$X = (a - b) \cdot 0,6 \cdot 1000 / V,$$

где a – объем 0,2 н раствора соли Мора, пошедший на титрование “холостой” пробы, см³; b – объем, пошедший на титрование исследуемой пробы, см³; 0,6 – масса углерода, соответствующая 1 см³ 0,2 н раствора соли Мора, мг; V – объем пробы, взятый на определение, см³.

Для пересчета $C_{\text{орг}}$ на органическое вещество найденное количество углерода, выраженное в мг/дм³, умножают на условный коэффициент 2,1.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа $V = 25$ см³; объем титранта, пошедший на титрование пробы $b = 21,8$ см³; на титрование “холостой” пробы $a = 24,6$ см³. Содержание органического углерода:

$$X = (24,6 - 21,8) \cdot 0,6 \cdot 1000 / 25 = 67,2 \text{ мг/дм}^3.$$

Содержание органического вещества: $67,2 \cdot 2,1 = 141,12 \text{ мг/дм}^3$.

8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

Фенолы – это производные ароматических углеводородов, получаемые замещением одного или нескольких атомов водорода в ядре гидроксильными группами. Простейшие из них: фенол C_6H_5OH (карболовая кислота) – производное бензола, и крезол – производное толуола, в котором гидроксильная группа может находиться в орто-, мета- и пара-положениях.

Наличие фенолов в пластовых водах нефтегазовых месторождений является прямым поисковым показателем продуктив-

ности структур и зависит от свойств, состава углеводородных флюидов, термобарических условий недр, минерализации вод.

В водах сероводородсодержащих объектов фенолы не являются критерием нефтегазоносности, так как вступают в реакцию с сероводородом, образуя меркаптаны.

Фенолы являются основным компонентом сточных вод химических производств, попутных и сточных вод газо-нефтедобывающей и перерабатывающей отраслей. Попадая в питьевые воды, фенолы придают воде неприятный хлорфенольный запах и привкус, в рыбохозяйственных водоемах нарушают биологический режим. ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения 0,001 мг/дм³.

Приводится колориметрический метод определения фенола с диметиламиноантипирином.

Отбор проб. Проба отбирается в стеклянную посуду, резиновые пробки оборачивают двумя-тремя слоями фольги или кальки, которые обезжиривают кипячением в растворе Na₂CO₃ (10 г/дм³). Фенолы не стабильны при хранении (летят, окисляются), поэтому пробы консервируют кристаллическим гидроксидом натрия (калия) из расчета 4 г на 1 дм³ пробы. При этом фенолы переводятся в феноляты, более стойкие при хранении.

Глубинная проба отбирается специальным пробоотборником. Перевод ее из пробоотборника в бутылку производится через сифон (шланг, трубка), опущенный до дна бутылки, заполняя ее под пробку. Это позволяет сократить до минимума контакт воды с кислородом воздуха.

Необходимый объем проб на анализ – 0,5 дм³. Эти пробы могут быть использованы также для определения бензола, его гомологов и нафтенных кислот. Пробы хранят в холодильнике.

Сущность метода. Метод основан на образовании окрашенных соединений фенола с диметиламиноантипирином (пирамидоном) в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя в щелочной (рН = 9,3) среде. При этом развивается окраска растворов от желтой до малиновой пропорционально концентрации фенола.

Мешающие влияния. Прямому определению фенолов в воде мешают кислоты, щелочи, соли, сероводород, органические соединения.

Мешающее влияние всех компонентов устраняется выделением фенолов с водяным паром путем отгонки на установке (рис. 8.1). Установка состоит из колбы для отгона $V = 350 \div 750$ см³, переводника-каплеуловителя, холодильника

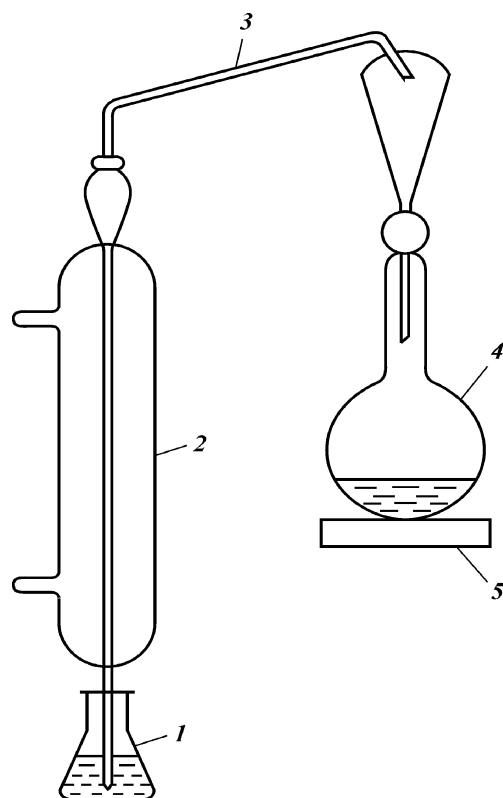


Рис. 8.1. Прибор на шлифах для отгонки летучих с водяным паром фенолов:
 1 – колба-приемник; 2 – холодильник; 3 – переводник-каплеуловитель; 4 – колба для отгона; 5 – электроплитка

Либиха, колбы-приемника. Все составляющие соединяются на шлифах.

При определении фенолов в высокоминерализованных водах, чтобы избежать переброса при отгоне, в колбу для отгона добавляют 300–400 см³ воды. Определению фенолов мешают большие концентрации нефтепродуктов и смол. Их удаляют перед отгонкой фенолов экстракцией четыреххлористым углеродом при pH = 12 ÷ 12,5. Влияние сероводорода устраняют добавлением в перегонную колбу сульфата меди.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, дистиллированную воду.

Диметиламиноантипирин, спиртовой раствор 70 г/дм³. 1,75 г диметиламиноантипирина растворяют в 20 см³ спирта, доводят объем до 25 см³. Раствор годен в течение месяца.

Аммиак NH₄OH, 25%-ный водный раствор.

Аммоний надсернокислый, персульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 200 г/дм³. 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ растворяют в 40 см³ воды, нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумаге, доводят объем до 50 см³. При необходимости фильтруют. Раствор годен в течение месяца. Реакция раствора должна быть щелочной, рН проверяют перед началом анализа.

Хлорид аммония NH_4Cl , буферный раствор, рН = 9,3. 12,5 г соли растворяют в ~230 см³ воды, прибавляют 10 см³ раствора аммиака (25 %), проверяют рН по бумаге "Рифан". При рН = 9,3 доводят объем до 250 см³.

Гидроксид натрия NaOH , раствор 0,05 н. 1 г NaOH растворяют в воде, объем доводят до 0,5 дм³.

Серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:3. 50 см³ кислоты (плотность – 1,84 г/см³) приливают 150 см³ воды.

Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, раствор 100 г/дм³. 10 г сульфата меди растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Хлороформ.

Изоамиловый спирт.

Экстракционная смесь. 100 см³ хлороформа смешивают с 200 см³ изоамилового спирта.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Стандартный раствор фенола готовят из ампулы.

Основной стандартный раствор фенола 1 мг/см³. В мерную колбу на 50 см³ наливают 10–20 см³ воды, взвешивают на аналитических весах, добавляют несколько кристалликов фенола и снова взвешивают. Разница в массах соответствует массе фенола. Доводят объем раствора до метки и рассчитывают массу фенола в 1 см³.

Для приготовления раствора концентрацией 1 мг/см³ в колбу на 100 см³ вносят такой объем полученного раствора, который содержит 100 мг фенола.

Пример. Масса колбы вместимостью 50 см³ с водой 28,5442 г; масса с добавленным фенолом 28,7875 г; масса фенола $28,7875 - 28,5442 = 0,2433$ г; 1 см³ раствора содержит $243,3 : 50 = 4,87$ мг/см³; 100 мг будут содержать $100 : 4,87 = 20,5$ см³; 20,5 см³ раствора вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и объем доводят до метки. Раствор содержит 1 мг/см³ фенола.

Рабочий раствор фенола (I), 0,01 мг/см³. 1 см³ основного стандартного раствора вносят в мерную колбу на 100 см³, объем доводят до метки.

Рабочий раствор фенола (II), 0,001 мг/см³. 10 см³ раствора (I) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, объем доводят до метки водой.

I и II рабочие растворы готовят непосредственно перед получением стандартной шкалы и калибровочного графика.

Проведение анализа

В колбу наливают 10–100 см³ исследуемой пробы, воду не фильтруют. Объем доводят до ~200 см³, добавляют 5 см³ раствора сульфата меди (100 г/дм³), 5 см³ раствора H₂SO₄ (1:3). При этом феноляты переводятся в летучие фенолы, в случае присутствия сероводорода последний связывается в сульфид меди. В колбу-приемник 4 наливают 10 см³ 0,05 н раствора NaOH.

Во избежание потерь фенолов конец холодильника погружают в этот раствор. Отгоняют ~85 см³, реакция дистиллята должна быть щелочной. В случае кислой реакции отгон нейтрализуют несколькими каплями 1 н раствора NaOH по лакмусовой бумаге. Доводят объем отгона водой до 100 см³. Одновременно проводят “холостое” определение. В колбу наливают 10 см³ 0,05 н раствора NaOH и 90 см³ дистиллированной воды. В обе колбы последовательно вносят по 2 см³ буферного раствора pH = 9,3, 1 см³ раствора диметиламиноантипирина, 3 см³ персульфата аммония. После внесения каждого реактива содержимое колб встряхивают. Через 45 мин пробы колориметрируют на фотоколориметре, кювета 50 мм, светофильтр зеленый, $\lambda = 540$ нм.

Из значения оптической плотности исследуемой пробы вычитают значение “холостой” пробы и по калибровочному графику определяют массовую концентрацию фенолов в пробе.

Построение калибровочного графика. Для получения стандартной шкалы используют рабочий раствор фенола (I) с концентрацией 0,01 мг/см³. В колбу для отгона последовательно вносят 0,1, 2, 3...10 см³ стандартного раствора, что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,03...0,1 фенола в пробе, мг/см³, добавляют ~200 см³ воды, 5 см³ сульфата меди, 5 см³ серной кислоты. В колбу-приемник наливают 10 см³ 0,05 н раствора NaOH. Отгоняют ~85 см³, объем доводят до 100 см³. В серию отгонов вносят те же реактивы и выполняют те же операции, как в проведении анализа. Колориметрируют, строят график. На оси абсцисс откладывают значения массовой концентрации фенолов в пробе, мг/см³; на оси ординат – значения оптической плотности стандартов за вычетом оптической плотности нулевой пробы.

Определение фенолов в питьевых и поверхностных водах

(с экстракцией). При содержании фенолов в воде меньше $0,02 \text{ мг/дм}^3$ пробу воды объемом $0,5 \text{ дм}^3$ помещают в колбу для отгона, добавляют 5 см^3 сульфата меди (100 г/дм^3) и 5 см^3 серной кислоты (1:3). В колбу-приемник наливают 10 см^3 $0,05 \text{ н}$ NaOH, погружая в него конец холодильника. Отгоняют $\sim 450 \text{ см}^3$ дистиллята. Проверяют его реакцию. В случае кислой реакции отгон нейтрализуют NaOH ($0,1 \text{ н}$) по лакмусовой бумаге. Доводят объем до 500 см^3 , переносят его в коническую колбу на 750 см^3 , добавляют 10 см^3 буферного раствора, $1,5 \text{ см}^3$ раствора диметиламиноантипирина и 15 см^3 раствора персульфата аммония.

После добавления каждого реактива смесь интенсивно перемешивают. Через 45 мин в колбу добавляют 20 см^3 экстракционной смеси (хлороформ – изоамиловый спирт в отношении 1:2), встряхивают в течение 2 мин, разделяют в делительной воронке. Слой растворителя собирают в пробирку с притертой пробкой предварительно профильтровав через бумажный фильтр (белая лента) для удаления водной эмульсии и повышения устойчивости окраски по времени. Промывают фильтр небольшими порциями хлороформа общий объем экстракта доводят до 20 см^3 . Окраска экстракта устойчива в течение 4 ч.

Так же параллельно проводят “холостое” определение.

Оптическую плотность замеряют в кювете с толщиной слоя 10 мм с синим светофильтром, $\lambda = 440 \text{ нм}$.

После вычитания оптической плотности “холостого” определения из значения оптической плотности исследуемой пробы по калибровочному графику находят содержание фенолов в пробе, мг/см^3 .

Построение калибровочного графика (с экстракцией). Для получения стандартной шкалы применяется рабочий раствор (II), содержащий $0,001 \text{ мг/см}^3$ фенола.

$1, 2, 3 \dots 9, 10 \text{ см}^3$ раствора фенола, что соответствует $0,001; 0,002 \dots 0,009; 0,01$ фенола в пробе, мг/см^3 , вносят в колбу для отгона, добавляют до 500 см^3 воды, добавляют все реактивы и отгоняют, повторяя все операции как в проведении анализа. Проводят “холостое” определение.

По результатам колориметрирования экстрактов после вычитания оптической плотности “холостой” пробы строят калибровочный график определения фенолов с экстракцией.

Обработка результатов

Содержание фенолов X (мг/дм^3) рассчитывают для обоих вариантов по формуле:

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – концентрация фенолов в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 6–14 %.

Пример. Объем исследуемой пробы $V = 25$ см³. Оптическая плотность образца с реактивами – 0,13, холостой пробы – 0,065. Оптическая плотность пробы за вычетом холостой 0,13 – 0,065 = 0,065. Ей соответствует содержание фенола, равное 0,0255 мг/см³;

$$X = 0,0255 \cdot 1000 : 25 = 1,02 \text{ мг/дм}^3.$$

8.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

К ароматическим углеводородам (АУВ) относятся бензол и его гомологи (толуол, этилбензол, нафталин).

Ароматические углеводороды в пластовых водах нефтегазовых месторождений являются продуктом взаимодействия системы вода-порода-залежь, поэтому бензол и его гомологи в водах разведочных структур являются прямыми показателями продуктивности. В водах газоконденсатных месторождений характерно наличие больших концентраций бензола, в нефтяных водах преобладают толуол, этилбензол и др.

В водах пустых и газовых структур бензол и толуол либо отсутствуют, либо идентифицируются их фоновые значения.

Содержание АУВ зависит от термобарических условий, от минерализации воды, состава углеводородного флюида.

В питьевые и поверхностные воды АУВ попадают вследствие загрязнения вод промышленными стоками, ПДК бензола для рыбохозяйственных водоемов 0,5 мг/дм³.

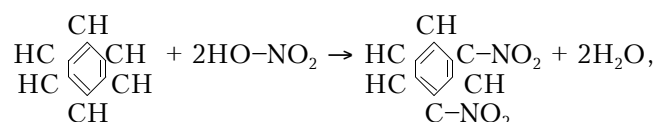
Приводится метод определения бензола, основанный на реакции титрования ароматических углеводородов.

Отбор проб. При контакте пластовых вод, содержащих бензол, с кислородом воздуха происходит сопряженное окисление бензола и фенолов. Это явление необходимо учитывать при отборе проб.

Пробы отбирают глубинным пробоотборником и переводят в бутылку через шланг, опуская его до дна и, по мере наполнения емкости, поднимают вверх. Емкость наливают под пробку, плотно закрывают. Определение выполняют непосредственно

после открытия пробы. Можно использовать пробу, отобранную для определения фенолов.

Сущность метода. Метод основан на реакции нитрования ароматических углеводородов до динитро- или тринитросоединений по реакции:



которые, вступая в реакцию со щелочью, образуют окрашенное соединение. Интенсивность окраски зависит от концентрации, которая определяется колориметрически.

Мешающие влияния. Определению мешают:

фенолы. Для устранения их влияния в исследуемую воду добавляют щелочь, связывая фенолы в нелетучие феноляты;

ароматические углеводороды, которые могут присутствовать в воздухе помещения. В этом случае перед колбой ставят два поглотителя: с нитрующей смесью и с раствором щелочи в качестве буфера;

пары воды. При этом реакция нитрования идет с образованием окислов азота, содержащее первое поглотителя приобретает бурый цвет. Для устранения этого необходимо отрегулировать температуру нагревания и скорость барботирования воздуха.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см³).

Аммония нитрат NH_4NO_3 .

Нитрующая смесь. 10 г нитрата аммония, высушенного при 80 °С в течение 2 ч и растертого в порошок, растворяют в 100 см³ серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³).

Эфир серный медицинский.

Ацетон перегнанный.

Натрия гидроксид NaOH, растворы 400 г/дм³; 200 г/дм³; 50 г/дм³. Соответственно 40 г, 20 г, 5 г растворяют в 50–60 см³ воды. После охлаждения объем раствора доводят до 100 см³.

Кислота уксусная CH_3COOH , ледяная.

Бензол, толуол, этилбензол.

Глицерин технический.

Спирт этиловый.

Аммиак NH_4OH , раствор 25%-ный.

Лакмусовая бумага.

Стандартный раствор бензола C_6H_6 . В мерную колбу ($V = 25\text{ см}^3$) с притертой пробкой наливают $10\text{--}15\text{ см}^3$ 80 % или ледяной уксусной кислоты, взвешивают на аналитических весах, добавляют 1–2 капли бензола и снова взвешивают. Разница в массе соответствует массе бензола. Объем доводят до метки уксусной кислотой и рассчитывают массу бензола в 1 см^3 раствора.

Установка для определения водорастворенной ароматики (рис. 8.2). Установка состоит из круглодонной колбы объемом $250\text{--}300\text{ см}^3$, снабженной трубкой для протягивания воздуха и дефлегматором для улавливания паров воды. Дефлегматор соединяют с двумя поглотителями Полежаева 7 и 8 малого размера и водоструйным насосом.

Выдувание бензола и его гомологов производится при температуре $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$. Для нагревания рекомендуется глицериновая баня с терморегулятором (электроконтактный термометр, тепловое реле).

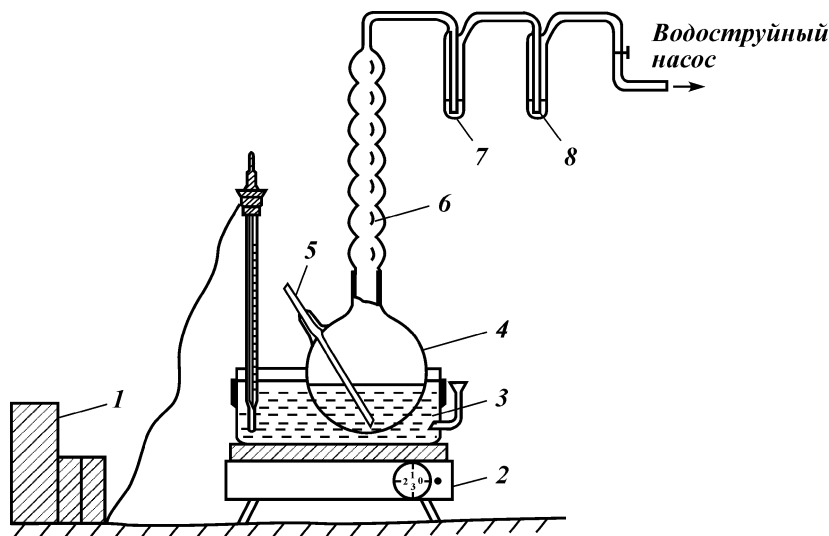


Рис. 8.2. Установка для определения водорастворенной ароматики:
 1 – блок терморегуляции (электроконтактный термометр и тепловое реле);
 2 – электроплитка; 3 – водная или глицериновая баня; 4 – круглодонная колба; 5 – воздушная мешалка для протягивания воздуха; 6 – дефлегматор; 7 – поглотитель I; 8 – поглотитель II

Проведение анализа

Согласно приведенной табл. 8.1, в колбу 4 помещают такой объем исследуемой воды, в котором содержалось бы не более 0,2 мг бензола, доводят объем до 200 см³, добавляют 1–1,5 см³ раствора NaOH (400 г/дм³), ставят в баню. В поглотители наливают по 2 см³ нитрующей смеси, соединяют с дефлегматором, водоструйным насосом, все герметично соединяют с помощью шлифов и резиновых трубок, включают обогрев бани и водоструйный насос. Скорость протягивания воздуха 3–4 пузырька в секунду (при такой скорости можно сосчитать отдельные пузырьки воздуха).

После нагревания бани до 90 °С продолжают протягивание воздуха в течение 30 мин при этой температуре, затем, не отключая водоструйный насос (во избежание засасывания нитрующей смеси в дефлегматор), отсоединяют первый поглотитель от дефлегматора, второго поглотителя и ставят его в кипящую водяную баню (стакан с водой) на 30 мин для проведения реакции нитрования.

После охлаждения содержимое поглотителя переносят небольшими порциями воды (общий объем 15–20 см³) в колбу ($V = 100$ см³) с притертой пробкой и при охлаждении (колбу ставят в кристаллизатор с водой) и помешивании нейтрализуют из пипетки по каплям раствором NaOH (400 г/дм³) до синего цвета лакмусовой бумаги (кусочек ее бросают в колбу). Добавляют избыток щелочи 0,5 см³ и оставляют стоять 30 мин.

В колбу со смесью добавляют 6 см³ эфира, 1 каплю метилоранжа (для четкого визуального разделения смеси), энергично встряхивают в течение 2 мин, содержимое выливают в делительную воронку ($V = 100$ см³). После отстоя (1–2 мин) и разделения смеси нижний слой сливают в ту же колбу, добавляют 4 см³ эфира и повторяют экстрагирование. Верхний слой сливают в градуированную пробирку на 10 см³.

Таблица 8.1

Ориентировочный объем воды для определения бензола в зависимости от его содержания

Массовая концентрация бензола, мг/дм ³	Объем воды для анализа, см ³
0,01÷1,0	200
1,0÷2,0	100
2,0÷4,0	50
4,0÷10,0	20
10,0÷20,0	10

После окончания экстракции колбу и воронку ополаскивают 1–2 см³ эфира. Общий объем эфирной вытяжки в пробирке доводят чистым эфиром до 10 см³ и перемешивают. Пипеткой переносят 1 см³ эфирного экстракта в пробирку, добавляют 4 см³ ацетона и 0,5 см³ раствора NaOH (200 г/дм³), встряхивают в течение 1 мин. В присутствии бензола развивается фиолетовая окраска. Колориметрируют через 20 мин в кювете с толщиной слоя 5 мм, светофильтр желтый, $\lambda = 590$ нм.

Если окраска в пробирке с исследуемой пробой выше стандарт, то для колориметрирования берут меньший объем эфирного экстракта (0,1; 0,2 см³), добавляют эфир до 1 см³, ацетон, щелочь, либо повторяют анализ с меньшим объемом исследуемой воды.

Если окраска пробы слабее стандартной шкалы, оставшиеся 5–9 см³ эфирного экстракта испаряют в фарфоровой чашке при комнатной температуре до 1 см³, смывают ацетоном в пробирку, добавляют щелочь и колориметрируют.

При массовых анализах можно оставлять эфирные экстракты и пробы в поглотителях после 30 минутного прогрева в кипящей водяной бане.

Построение калибровочного графика. Собирают установку как при проведении анализа.

В колбу вносят такое количество стандартного раствора бензола, которое содержит точно 0,2 мг бензола. Добавляют 200 см³ воды и проводят все операции, как в проведении анализа, до получения 10 см³ эфирного экстракта. 1 см³ экстракта соответствует 0,02 мг бензола.

Для получения стандартной шкалы в серию пробирок вносят 0,1; 0,2; 0,3...1,0 см³ эфирного экстракта, добавляют эфир соответственно до 1 см³, т.е. 0,9; 0,8 и т.д., 4 см³ ацетона, 0,5 см³ NaOH, встряхивают в течение 1 мин, колориметрируют через 20 мин в кювете с толщиной слоя 5 мм, светофильтр желтый, $\lambda = 590$ нм. Строят калибровочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация бензола в пробе, мг/см³; на оси ординат – оптическая плотность.

Обработка результатов

Массовую концентрацию бензола X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = a \cdot 10 \cdot 1000 / (V_1 \cdot V),$$

где a – масса бензола в пробе, определенная по графику, мг/см³; V_1 – объем эфирного экстракта, взятый для колориметрирования, см³; V – объем пробы исследуемой воды, см³.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 25 %.

Пример. Объем воды, взятый для определения $V = 200 \text{ см}^3$; объем эфирного экстракта, взятый для колориметрирования $V_1 = 0,5 \text{ см}^3$; оптическая плотность 0,14; этой плотности соответствует концентрация бензола в пробе $a = 0,0034 \text{ мг/см}^3$. Массовая концентрация бензола в исследуемой воде

$$X = 0,0034 \cdot 10 \cdot 1000 / (0,5 \cdot 20) = 3,40 \text{ мг/дм}^3.$$

Определение гомологов бензола. Определение толуола, этилбензола, нафталина выполняют, как и определение бензола, но с некоторыми изменениями.

Стандартные растворы толуола, этилбензола и нафталина, шкалу эталонов, калибровочные графики готовят как при определении бензола.

При протягивании воздуха нагревают баню до 100°C и затем продолжают протягивание воздуха для толуола и этилбензола 1 ч, нафталина 2 ч, суммы углеводородов 4 ч.

Нейтрализацию проводят 25 % раствором аммиака по лакмусовой бумаге без добавления избытка и сразу начинают экстракцию эфиром 6 и 4 см^3 .

1 см^3 эфирного экстракта переносят в пробирку, добавляют 4 см^3 этилового спирта и 1 каплю раствора гидроксида натрия (50 г/дм^3), все перемешивают. Окраска развивается сразу. Колориметрируют через 5–10 мин в кювете толщиной 5 мм, $\lambda = 490 \text{ нм}$.

В присутствии толуола развивается сиреневая окраска, переходящая в розовато-оранжевую, этилбензола – в желтовато-розовато-желтую. Реакция для определения толуола, этилбензола, нафталина – групповая. Бензол не мешает их определению. Обработка результатов производится по формуле, как для массовой концентрации бензола.

8.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

К слабым органическим кислотам относятся: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая и др.

В составе водорастворенного органического вещества углеводородных месторождений значительную долю занимают летучие органические кислоты и их соли, которые являются промежуточными продуктами преобразования углеводов. Высокое содержание органических кислот в подземных водах

(сотни и тысячи мг/дм³) может служить прямым нефтегазопысковым показателем.

Существует зависимость содержания органических кислот от минерализации и химического состава воды. В жестких водах высокой минерализации концентрации органических кислот ниже, чем в щелочных. Это объясняется повышенной растворимостью натриевых и калиевых солей органических кислот в щелочных водах.

В природных водах органические кислоты находятся в виде недиссоциированных молекул и частично в ионной форме. Их состав и концентрация определяются как внутриводоемными процессами, связанными с жизнедеятельностью водорослей, бактерий и животных организмов, так и с поступлением этих веществ с атмосферными осадками или промышленными стоками. Концентрация органических кислот в природных поверхностных водах колеблется в пределах от $n \cdot 10$ до $n \cdot 10^2$ мкг-экв/дм³. Повышенное содержание ряда органических кислот в таких водах указывает на загрязненность стоками и значительно ухудшает их органолептические свойства. Способность кислот легко окисляться может нарушать газовый режим и ухудшать общее санитарное состояние водоемов.

Приводится простой, надежный и чувствительный метод ацидиметрического титрования, позволяющий определять сумму летучих органических кислот в воде любой концентрации.

Отбор проб. Для определения органических кислот пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб". Вследствие высокой биохимической активности органических кислот длительное хранение проб не допускается, так как при этом возможно изменение их качественного и количественного состава. Хранить пробы рекомендуется при температуре 2–4 °С не более суток в емкости, плотно закрытой пробкой.

Сущность метода. Метод позволяет определять содержание жирных кислот во фракциях веществ, летучих с водяным паром из кислой среды, а также суммарное содержание слабых органических кислот в водах.

Метод заключается в титровании пробы, содержащей смесь сильных и слабых кислот. Сильные кислоты полностью оттитровываются до достижения $pH = 4,1$ в присутствии смешанного индикатора, метилоранж+индигокармин, с переходом окраски в эквивалентной точке в зеленую. Сумма слабых органических кислот оттитровывается сильным основанием в интервале pH от 4,1 до 9,9. При этом используется смешанный индикатор, фенолфталеин+тимолфталеин, который в кислой среде не

имеет окраски – бесцветен (не перекрывает действия кислотного индикатора) и меняет окраску раствора при $\text{pH} = 9,9$ до розово-фиолетовой.

Мешающие влияния. Определению мешают наличие в воде гидрокарбонат-ионов и кислотообразующих газов (H_2S , CO_2), высокая минерализация, повышенные концентрации CaCl_2 . Последний завышает результаты определений, что обусловлено возможностью образования HCl .

Их устраняют выделением слабых органических кислот путем отгонки с водяным паром в кислой среде: 500 (250) см^3 исследуемого раствора помещают в плоскодонную колбу вместимостью 1 дм^3 , для равномерного кипения бросают 15–20 штук стеклянных бусинок, прибавляют H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3) из расчета 0,4 см^3 на 100 см^3 воды и кипятят с обратным холодильником в течение 15–20 мин. При этом удаляются сероводород, углекислый газ.

После охлаждения (до 70–80 °С) колбу присоединяют через каплеуловитель к холодильнику и ведут отгон в колбу-приемник. Объем полученного дистиллята из 500 см^3 пробы должен быть не менее 450 см^3 , из 250 см^3 – не менее 200 см^3 .

Отгонку нужно вести медленно во избежание перехода в отогнанный раствор большого количества хлористого водорода, образующегося из растворенных в воде минеральных солей. Общая продолжительность отгонки из 500 см^3 при нормальной скорости составляет около 3 ч. При высокой минерализации во избежание выброса в колбу для отгона добавляют дистиллированную воду. Если полученный дистиллят имеет $\text{pH} = 3$, то его количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 (0,5 дм^3) и доводят бидистиллятом до метки.

При pH отгона более 3, что бывает с высокоминерализованными водами, дистиллят подкисляют 2 н раствором H_2SO_4 до $\text{pH} = 3$, добавляют стеклянные бусинки, 1,5 г сульфата серебра и повторно отгоняют.

Отгон также надо вести медленно. Объем второго дистиллята должен быть примерно равен объему первого. Продолжительность отгона при правильной скорости составляет около 4 ч. Во время кипячения дистиллят время от времени проверяют на наличие хлора. Для этого к небольшому количеству раствора, собираемого в пробирку непосредственно из холодильника, добавляют несколько капель азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой.

Полученный второй дистиллят переносят количественно в мерную колбу на 500 (250) см^3 и доводят до метки дважды перегнанной водой.

В таком виде проба готова к определению в ней слабых органических кислот.

В неминерализованных водах органические кислоты определяют титрованием непосредственно в пробе.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества. Растворы готовят на дистиллированной воде, свободной от углекислого газа, и защищают от попадания в них из воздуха кислотообразующих веществ. Растворы уксусной кислоты готовят на бидистилляте.

Для освобождения воды от углекислого газа ее кипятят до тех пор, пока объем не уменьшится примерно на 1/3. Кипение воды не должно быть слишком бурным.

Натрия гидроксид NaOH, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 2 н. 8 г NaOH растворяют водой в мерном цилиндре, объем доводят до 1 дм³.

Кислота азотная HNO₃, раствор 2 н. В мерную колбу (V = 100 см³) с водой приливают 14 см³ HNO₃ (плотность – 1,39 г/см³) и доводят объем до метки.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 2 н. В мерную колбу (V = 100 см³) с водой приливают 5,6 см³ кислоты (плотность – 1,84 г/см³), объем доводят водой до метки.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 1:4. К четырем объемам воды приливают один объем H₂SO₄ (плотность – 1,84 г/см³).

Кислота серная H₂SO₄, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Кислота уксусная CH₃COOH, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Серебро сернокислосое Ag₂SO₄.

Серебро азотнокислосое AgNO₃, раствор 0,1 н. Приготовление раствора описано в argentометрическом определении хлоридов.

Натрия карбонат Na₂CO₃, раствор 0,01 н. 0,56 г Na₂CO₃ растворяют в воде и доводят объем до 1 дм³ в мерной колбе.

Метилоранж, водный раствор 1 г/дм³. 0,1 г индикатора растворяют в горячей воде, доводят объем до 100 см³ в мерной колбе.

Индигокармин, водный раствор 2,5 г/дм³. 0,25 г индикатора растворяют в 100 см³ воды. Раствор годен в течение 10 дн.

Фенолфталеин, спиртовый раствор 1 г/дм³. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см³ 96%-ного этилового спирта.

Тимолфталеин, спиртовый раствор 1 г/дм³. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см³ 96%-ного этилового спирта.

Индикатор для кислой среды (I). Готовят смешением двух

частей водного раствора метилоранжа и одной части водного раствора индигокармина. Годен в течение 10 дн.

Индикатор для щелочной среды (II). Готовят смешением одной части спиртового раствора фенолфталеина с одной частью спиртового раствора тимолфталеина.

Уголь активированный. При постоянной работе годен в течение 2–3 мес.

Аскарит. Пригоден для работы до тех пор, пока не изменит окраску.

Кальций хлористый CaCl_2 . Пригоден для работы в сухом виде. В случае его обводнения производят замену.

Кислота серная H_2SO_4 , концентрированная (плотность – $1,84 \text{ г/см}^3$) для кали-аппарата. Меняют примерно через 2–3 недели.

Калия гидроксид КОН, раствор 400 г/дм^3 для кали-аппарата. 40 г КОН осторожно растворяют в воде и доводят объем в мерной колбе до 100 см^3 . Меняют через 2–3 недели работы.

Установка для титрования органических кислот. При титровании органических кислот необходимо применяемые растворы и сосуд для титрования защитить от попадания в них кислотообразующих соединений из воздуха. Титрование проводят с помощью специальной установки (рис. 8.3), которая состоит из микрокомпрессора системы для очистки воздуха 1, 2, 3 и сосуда для титрования. Для создания тока воздуха можно применять газометр.

Воздух, нагнетаемый в установку, проходит через склянку 1 с активированным углем, кали-аппарат 2 с серной кислотой (можно использовать поглотители Полежаева), склянку Тищенко 3, заполненную хлористым кальцием и аскаритом, и еще через два кали-аппарата 4, заполненных раствором гидроксида калия концентрацией 400 г/дм^3 . Склянка Тищенко 3 должна стоять так, чтобы воздух после серной кислоты проходил сначала через хлористый кальций, затем через аскарит.

Для титрования используют коническую колбочку 6 вместимостью 100 см^3 . Каучуковую трубку с носиком, из которого поступает очищенный воздух, помещают у дна колбочки, что надежно защищает раствор от попадания загрязнений из внешней среды и одновременно способствует лучшему перемешиванию.

Скорость тока воздуха (один пузырек в секунду) регулируют винтовым зажимом 5. Увеличение скорости прохождения воздуха приводит к улетучиванию жирных кислот, уменьшение – к плохому перемешиванию раствора и недостаточной защите его от окружающей среды.

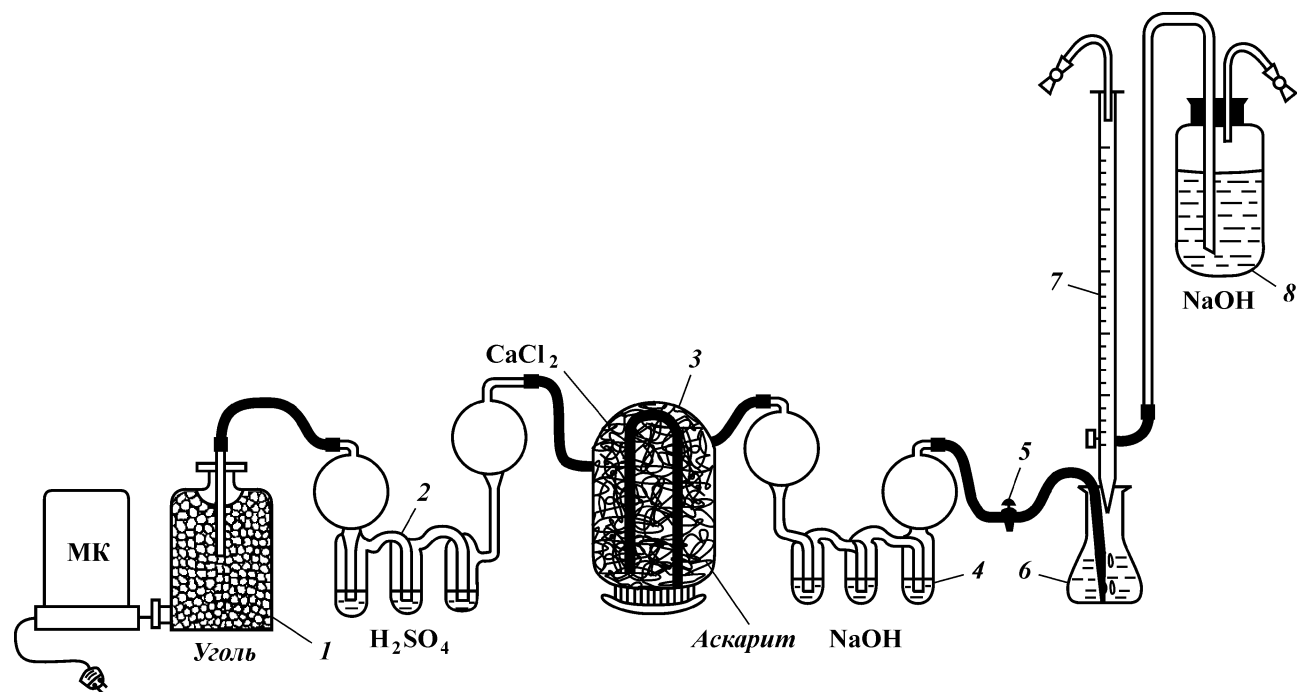


Рис. 8.3. Установка для титрования слабых органических кислот:

1 – склянка с активированным углем; 2 – кали-аппарат; 3 – склянка Тищенко; 4 – кали-аппарат; 5 – винтовой зажим; 6 – коническая колба; 7 – микробюретка; 8 – бутылка с раствором

Микрокомпрессор связан с системой поглотителей через тройник. Одна ветвь тройника присоединена к прибору, вторая свободна и снабжена каучуковой трубкой, на которую надет винтовой зажим, используемый для регулировки скорости прохождения воздуха через систему поглотителей.

Титрование ведут из микробюретки 7, защищенной от попадания загрязнений из воздуха хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом и соединенной с помощью сифона с бутылкой 8 с раствором гидроксида натрия.

Перед началом работы необходимо продуть прибор в течение 30 мин, выполнить холостое титрование. Для этого в колбу отбирают 25 см³ дважды дистиллированной воды, свободной от углекислого газа, добавляют 1 каплю раствора H₂SO₄ (1:4) и далее поступают так же, как при титровании проб. Расход 0,01 н раствора щелочи на холостое определение (от рН = 4,1 до рН = 9,9) не должен превышать 0,1–0,15 см³. Более высокие значения могут быть вызваны либо недостаточным временем продувки прибора, либо загрязнением реактивов или поглотителей в системе продувки.

Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 100 см³ отбирают 25 см³ пробы, подготовленной для анализа, как описано в разделе “Мешающие влияния”, добавляют 3 капли индикатора для щелочной среды (II) и 1 каплю кислотного индикатора (I), доводят рН раствора до 4. При рН раствора меньше 4 (розовая окраска появляется после добавления кислотного индикатора) с помощью 2 н раствора NaOH добиваются появления слабой зеленой окраски раствора (рН = 4,1), а затем одной-двумя каплями 0,01 н раствора H₂SO₄ возвращают бледно-розовую окраску.

При рН пробы больше 4 (после добавления индикатора II раствор становится зеленоватым или бесцветным) добавляют по каплям 0,1 н, а затем 0,01 н раствор H₂SO₄ до появления бледно-розовой окраски.

Затем осторожно 0,01 н раствором NaOH доводят рН пробы до 4,1 (изменение окраски от бледно-розовой до зеленой). Работа ведется на грани рН = 4±4,1.

Продувают подготовленную пробу (со скоростью 1 пузырек в секунду) воздухом, свободным от углекислого газа, в течение 10 мин. Повторно устанавливают рН = 4 1–2 каплями 0,01 н раствора H₂SO₄ (окраска бледно-розовая). Затем титруют раствором 0,01 н NaOH до зеленой окраски, что соответствует

$\text{pH} = 4,1$. При постоянном продувании и перемешивании продолжают титрование до появления розовато-фиолетовой окраски, что соответствует $\text{pH} = 9,9$, измеряют объем раствора щелочи, израсходованной на титрование пробы от $\text{pH} = 4,1$ до $\text{pH} = 9,9$. Вычитают из него объем щелочи, израсходованный на холостое определение и находят по калибровочному графику содержание органических кислот в пробе.

В одном и том же объеме пробы можно выполнить титрование несколько раз. Для этого после нейтрализации слабых кислот к исследуемой пробе добавляют несколько капель раствора H_2SO_4 (1:4) до изменения окраски индикатора. Выделившиеся в свободном состоянии слабые кислоты снова титруют по описанной выше методике. Расхождение между результатами повторных титрований, как правило, не превышает $0,01\text{--}0,02 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ н NaOH}$.

В том случае, если содержание жирных кислот в пробе менее 1 мг-экв/дм^3 , необходимо предварительно сконцентрировать пробу.

Метод концентрирования основан на том, что в интервале $\text{pH} = 6,5\text{--}10$ при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ растворы солей летучих жирных кислот могут быть сконцентрированы до небольшого объема без значительных потерь.

В пробу добавляют $0,01 \text{ н}$ раствор Na_2CO_3 и выпаривают в термостате при температуре 60°C . Затем определение органических кислот проводят, как описано выше.

Содержание органических кислот в этом случае находят по калибровочному графику, при построении которого учитывают операцию концентрирования. Как правило, графики для первого и второго случаев не отличаются друг от друга, если при упаривании применялись достаточно чистые реактивы.

Построение калибровочного графика. Проводят серию определений органических кислот в стандартных растворах уксусной кислоты. Для этого точно отмеренные пипеткой объемы $0,01 \text{ н}$ раствора CH_3COOH $0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 \text{ см}^3$, что соответствует содержанию в пробе $0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 \text{ мг-экв/см}^3$, вносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3 , доводят объем до метки дважды дистиллированной водой, свободной от углекислого газа.

Растворы титруют по приведенной методике. Каждое определение повторяют несколько раз.

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию CH_3COOH в пробе, мг-экв/см^3 ; на оси ординат – объем $0,01 \text{ н}$ раствора NaOH ,

затраченный на титрование в интервале рН от 4,1 до 9,9 за вычетом значения холостого опыта, см³.

Обработка результатов

Массовую концентрацию слабых органических кислот, X_1 (мг-экв/дм³) и X (мг/дм³), определяют по формулам

$$X_1 = a \cdot V_1 \cdot 1000 / V \cdot V_2; X = X_1 \cdot 60,$$

где a – массовая концентрация органических кислот в пробе, найденная по калибровочному графику, мг-экв/см³; V – объем исследуемой пробы, см³; V_1 – объем полученного дистиллята, см³; V_2 – объем дистиллята, взятый для титрования, см³; 60 – эквивалентная масса CH_3COOH , мг.

Если определение производят непосредственно в воде (без отгона), массовую концентрацию органических кислот, X_1 (мг-экв/дм³), определяют по формуле

$$X_1 = a \cdot 1000 / V,$$

где V – объем воды, взятый для титрования, см³.

Пример. Объем исследуемой воды, взятый для дистилляции $V = 200$ см³; объем дистиллята $V_1 = 250$ см³; объем дистиллята, взятый для титрования $V_2 = 10$ см³; на титрование холостой пробы пошло 0,15 см³ 0,01 н NaOH; на титрование пробы – 2,15 см³; с учетом поправки на холостое определение – 2,0 см³. По калибровочному графику этому значению соответствует концентрация органических кислот в пробе $a = 0,027$ мг-экв/см³.

$$X_1 = 0,027 \cdot 250 \cdot 1000 / 10 \cdot 200 = 3,38 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X = 3,38 \cdot 60 = 203 \text{ мг/дм}^3.$$

8.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

В водах нефтяных месторождений нафтеновые кислоты в виде нафтенатов встречаются в значительных концентрациях и могут служить поисковым признаком углеводородных залежей.

Приводится турбидиметрическое определение нафтеновых кислот.

Отбор проб. Используют пробы, отобранные на общий анализ или для определения фенолов.

Сущность метода. Метод основан на получении хлороформенного экстракта нафтеновых кислот из воды в кислой среде, растворении остатка после отгонки хлороформа в щелочи, подкислении щелочного раствора с последующим нефелометрированием образовавшейся тонкодисперсной мути.

Мешающие влияния. Определению мешают:

механические примеси, осадки гидроксидов, сорбирующие органические соединения. Для равномерного распределения твердой фазы перед проведением анализа пробу интенсивно взбалтывают;

сероводород. Для устранения мешающего влияния исследуемую воду подкисляют HCl (1:1) в присутствии метилового оранжевого и продувают через нее воздух с помощью резиновой груши в течение 5 мин, прибавляют 1 см^3 раствора крахмала и 0,1 н раствор йода до появления синей окраски. Затем добавляют небольшое количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания раствора, приливают $20\text{--}25 \text{ см}^3$ NaOH (100 г/дм^3) и хорошо перемешивают. Осадок отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый раствором NaOH (5 г/дм^3) и дистиллированной водой. Осадок на фильтре также промывают дистиллированной водой. Фильтрат подкисляют HCl (1:1) и поступают, как описано в “Проведении анализа”;

гуминовые кислоты. Их устраняют экстракцией в щелочной среде.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду, свободную от органических соединений.

Хлороформ. Не должен содержать органические кислоты. Для проверки его чистоты 80 см^3 хлороформа выпаривают в колбе Вюрца, затем поступают так же, как при определении нафтеновых кислот. Оптическая плотность полученного раствора не должна превышать 0,010. При большем значении ее хлороформ несколько раз промывают небольшим количеством раствора NaOH (5 г/дм^3), сушат над хлористым кальцием и перегоняют, отбрасывая первую и последнюю порции.

Кислота соляная HCl раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем HCl (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$).

Натрия гидроксид NaOH , растворы 100 г/дм^3 , 50 г/дм^3 , 5 г/дм^3 . 100 г NaOH растворяют в воде в мерном цилиндре емкостью 1 дм^3 и доводят объем до метки. Растворы 50 г/дм^3 и 5 г/дм^3 готовят соответствующим разбавлением первого раствора.

Йод I_2 , раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Крахмал (индикатор), раствор 5 г/дм³. 0,5 г крахмала растворяют в 100 см³ воды, раствор доводят до кипения, фильтруют.

Кальций хлористый $CaCl_2$.

Петролейный эфир.

Калия гидроксид КОН, спиртовой раствор 100 г/дм³. 5 г КОН растворяют в 96%-ном этиловом спирте в мерном цилиндре вместимостью 50 см³ и доводят объем спиртом до метки.

Натрия сульфат Na_2SO_4 , безводный.

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3$.

Натрия хлорид $NaCl$, насыщенный раствор.

Аммоний хлористый NH_4Cl , раствор 200 г/дм³. 20 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре вместимостью 100 см³, объем раствора доводят до метки.

Метилловый оранжевый (индикатор), раствор 1 г/дм³. Растворяют 0,1 г индикатора в горячей воде в мерном цилиндре вместимостью 100 см³, после охлаждения доводят объем до метки и фильтруют.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор 10 г/дм³. 1 г индикатора растворяют в 96%-ном этиловом спирте, объем доводят до 100 см³.

Нафтеновые кислоты. При отсутствии чистого реактива получают выделением из сырых нафтеновых кислот.

Выделение нафтеновых кислот. 10 г сырых нафтеновых кислот помещают в колбу вместимостью 250 см³, добавляют 50 см³ спиртового раствора КОН (100 г/дм³), присоединяют к обратному холодильнику, нагревают 40–60 мин. Необходимо следить за равномерным кипением жидкости. Затем содержимое колбы разбавляют 50 см³ воды и переносят в делительную воронку. Добавляют 50 см³ бензина, взбалтывают, отделяют экстракт. Операцию повторяют еще два раза.

Из спирто-щелочного раствора солей нафтеновых кислот отгоняют спирт, остаток (нафтеновые мыла) разбавляют водой и прибавляют HCl (1:1) до кислой реакции по метилоранжу. При этом выделяются свободные нафтеновые кислоты в виде эмульсии. Выделившиеся кислоты экстрагируют петролейным эфиром (3 раза по 50 см³) в делительной воронке. После отстаивания отделяют прозрачный эфирный слой от водного раствора и промывают его насыщенным раствором $NaCl$ до отрицательной реакции промывной жидкости на HCl по метилоранжу.

Эфирный экстракт сушат над безводным Na_2SO_4 , отгоняют петролейный эфир и остаток выдерживают при 120 °С в течение 45 мин.

Стандартный раствор нафтенных кислот, 5 г/дм³. В маленьком стаканчике взвешивают 0,5 г нафтенных кислот (с точностью до 0,1 мг), приливают ~20 см³ воды, 5 капель фенолфталеина и нейтрализуют кислоту небольшими порциями раствора NaOH (5 г/дм³) до сохранения устойчивой розовой окраски. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, объем раствора доводят водой до метки.

Рабочий раствор нафтенных кислот, 0,1 мг/см³. Переносят 2 см³ стандартного раствора в мерную колбу ($V = 100 \text{ см}^3$), объем доводят водой до метки.

Проведение анализа

Отбирают 100–300 см³ нефилтрованной хорошо перемешанной исследуемой воды, вносят в делительную воронку вместимостью 500 см³. Пробу подщелачивают раствором NaOH (50 г/дм³) до pH = 7–8, в случае выпадения осадка добавляют 5–10 см³ NH₄Cl (200 г/дм³).

Добавляют 20 см³ хлороформа, взбалтывают в течение 5 мин. После отстоя сливают экстракт. Экстракцию повторяют еще раз. Таким образом освобождаются от гуминовых кислот.

Пробу подкисляют раствором HCl (1:1) до pH = 1–2, добавляют хлороформ: один раз – 20 см³ и два раза – по 15 см³. Каждый раз взбалтывают по 5 мин, отстаивают. Экстракт переносят в колбу Вюрца, хлороформ отгоняют на водяной бане и выпаривают досуха.

Параллельно в другой колбе Вюрца выпаривают 80 см³ хлороформа. Эта проба используется в качестве холостого опыта, с ней выполняют все операции, описанные ниже для исследуемой воды.

Для полной растворимости остатка без отключения водяной бани в колбы Вюрца добавляют по 15 см³ раствора NaOH (5 г/дм³). Растворы фильтруют в мерные колбы ($V = 100 \text{ см}^3$) через бумажный фильтр “синяя лента”, предварительно обработанный горячим раствором NaOH (5 г/дм³).

Фильтр промывают несколько раз горячей водой до объема фильтрата в мерной колбе ~85 см³. Пробу охлаждают, прибавляют 5 см³ раствора HCl (1:1), доводят объем водой до метки, перемешивают и через 5 мин колориметрируют на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 30–50 мм со светофильтром $\lambda = 400 \text{ нм}$.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 см³ пипеткой отбирают 0; 1,0; 2,0; ...; 20 см³ рабочего раствора (0,1 мг/см³), что соответствует массовой

концентрации нафтеновых кислот в пробе 0; 0,1; 0,2; ...; 2,0 мг/см³. Доводят объем в колбах до ~85 см³, добавляют 5 см³ HCl (1:1), доливают водой до метки, перемешивают и через 5 мин колориметрируют, как описано в “Проведении анализа”.

По полученным результатам строят градуировочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация нафтеновых кислот в пробе, мг/см³; на оси ординат – соответствующее значение оптической плотности с учетом значения нулевой пробы.

В случае высокой концентрации нафтеновых кислот и отсутствия фотоэлектроколориметра пользуются шкалой эталонов. Для этого в колориметрические пробирки с притертой пробкой ($V = 25$ см³) отбирают пипеткой 0; 1; 2; ...; 8 см³ рабочего раствора (0,1 мг/см³), что соответствует массовой концентрации нафтеновых кислот в пробе 0; 0,1; 0,2; ...; 0,8 мг/см³, объем доводят водой до 20 см³ и, перемешивая, добавляют 4–5 капель HCl (1:1).

В этом случае щелочной раствор исследуемой пробы в мерной колбе ($V = 85$ см³) после охлаждения доводят водой до метки, не добавляя соляной кислоты. В колориметрическую пробирку ($V = 25$ см³) отбирают 20 см³ щелочного раствора, добавляют 4–5 капель HCl (1:1), перемешивают, сравнивают со стандартной шкалой и визуально по интенсивности муты определяют содержание нафтеновых кислот в пробе.

Обработка результатов

Массовую концентрацию нафтеновых кислот X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация нафтеновых кислот в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

При визуальном определении нафтеновых кислот массовую концентрацию X (мг/дм³), рассчитывают по формуле

$$X = c \cdot V_1 \cdot 1000 / (V_2 \cdot V),$$

где c – массовая концентрация нафтеновых кислот в пробе стандартного раствора, мг/см³; V – объем исследуемой пробы, см³; V_1 – объем щелочного раствора нафтеновых кислот, см³; V_2 – объем раствора нафтеновых кислот, взятый для колориметрирования, см³.

Пример. Объем воды, взятый для экстракции $V = 50$ см³; объем щелочного раствора $V_1 = 100$ см³; объем, взятый для

колориметрирования $V = 20 \text{ см}^3$. Интенсивность образовавшейся мути соответствует эталонному раствору в пробирке с массовой концентрацией нафтенных кислот $0,3 \text{ мг/см}^3$:

$$X = 0,3 \cdot 100 \cdot 1000 / (20 \cdot 50) = 30 \text{ мг/дм}^3.$$

8.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Неблагоприятная экологическая обстановка в Российской Федерации продолжает непрерывно ухудшаться, особенно в местах, где расположены крупнейшие промышленные и нефтеперерабатывающие предприятия, в регионах нефте- и газодобычи, а также в местах скопления автомобильного транспорта. Ущерб от загрязнения окружающей среды оценивается в десятки миллионов рублей.

Отсутствие систематического контроля состояния окружающей среды из-за нехватки средств контроля и нормативных документов ведет к тому, что постоянно растет число сбросов нефтепродуктов в природные и сточные воды, в почву. Поэтому весьма актуальной задачей при решении экологической проблемы в России остается разработка перспективных приборов и методик пробоподготовки для контроля загрязнения водной среды и почвы нефтепродуктами.

В соответствующих отечественных и зарубежных нормативных документах для оценки содержания нефтепродуктов в воде в основном используется экстракционно-фотометрический метод. Основными трудностями для использования этого метода являются:

- отсутствие в РФ современной, высокочувствительной и недорогой измерительной аппаратуры;

- отсутствие в отечественных и зарубежных приборах-аналогах возможности определения отдельных составляющих нефтепродуктов;

- использование в РФ в действующих методиках пробоподготовки токсичных растворителей (CCl_4 – четыреххлористого углерода и др.) в качестве экстрагента нефтепродуктов.

Стационарные измерения оптической плотности на длине волны $\lambda = 3,42 \text{ мкм}$. В связи с этим возникла необходимость разработки отечественного высокочувствительного, малогабаритного ИК-анализатора и методик контроля, позволяющих проводить измерения в спектральном диапазоне 2,0–3,5 мкм.

Нефть и нефтепродукты являются сложной и не постоянной

Таблица 8.2

Группы	Частота, см ⁻¹	Длина волны, мкм
СН	2850	3,5
СН ₂	2920	3,42
СН ₃	2960	3,38
СН-ароматические	3040	3,30

ной по составу смесью низко- и высокомолекулярных углеводородов. Под термином “нефтепродукты” принято считать смесь неполярных и малополярных углеводородов, растворяющихся в гексане. Обычно это смесь углеводородов различных классов (алифатических, алициклических, ароматических), являющихся основной составной частью нефти и имеющих следующие полосы поглощения в ИК-области спектра в зависимости от структурных элементов углеводородов (табл. 8.2).

В предлагаемой методике пробоподготовки и измерения на разрабатываемой высокочувствительной аппаратуре предусматривается определение не только суммарного содержания нефтепродуктов на длине волны $\lambda = 3,42$ мкм, но и некоторых их составляющих при небольших объемах проб воды.

Отбор и хранение проб воды. Отбор проб производится в соответствии ГОСТ 17.1.4.01–80. Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде и от типа используемого прибора должен соответствовать значениям, указанным в табл. 8.3.

Экстракцию нефтепродуктов из воды проводят в день отбора пробы (при невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода из расчета 2 см³ концентрированной кислоты и 10 см³ четыреххлористого углерода на 1 дм³ пробы). При экстракции этот объем следует учитывать.

Подготовка посуды. Бутыли для отбора и хранения проб,

Таблица 8.3

Объемы анализируемой пробы и экстрагента для анализатора ИКАН

Содержание нефтепродуктов в воде, мг/дм ³	Объем пробы, дм ³	Объем экстра- гента, см ³	Рабочая длина кюветы, мм
0,05–25	0,5	30	50
25–125	0,1	20	20
125–1000	0,02	20	10

посуду для анализа моют раствором хромовой смеси или азотной кислоты 1:1 и промывают дистиллированной водой.

Посуда для определения нефтепродуктов проверяется на чистоту, для чего сухую посуду ополаскивают четыреххлористым углеродом (не менее 5 см³), сливают его в кювету прибора, при этом показания должны быть близки к значениям, полученным при проверке четыреххлористого углерода. Если показание прибора превышает это значение, то операцию ополаскивания повторяют до получения желаемого результата.

Сущность метода. Методика предназначена для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах экстракционно-фотометрическим методом на ИК-анализаторе ИКАН.

Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 1000 мг/дм³.

Метод заключается:

- 1) в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом или фреоном;
- 2) в отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов в полученном экстракте на колонке, заполненной оксидом алюминия;
- 3) в измерении концентрации нефтепродуктов в элюате методом ИК-спектрометрии.

Проведение анализа

Подготовка хроматографической колонки. В нижнюю часть колонки помещают слой (1 см) стекловолна или ваты (предварительно промытых в четыреххлористом углероде и высушенных). В колонку засыпают 6 г оксида алюминия и вновь помещают слой стекловолна (0,5 см). Оксид алюминия в колонке используют однократно.

Подготовка кювет. Кварцевые кюветы и крышки к ним обезжиривают хромовой смесью (30 г калия двуххромовокислого на 1 дм³ концентрированной серной кислоты), тщательно промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают на воздухе. Обработка кювет щелочными растворами и длительное их нагревание не рекомендуется.

Металлические кюветы обезжириваются моющими средствами неорганического происхождения и тщательно промываются водопроводной водой.

В сосуд с пробой воды (см. табл. 8.3) приливают разбавленную серную кислоту (1:10) из расчета 2 см³ кислоты на

100 см³ пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была предварительно законсервирована, то серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 см³ четыреххлористого углерода и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще четыреххлористый углерод в экстрактор (если проба была законсервирована CCl₄, то добавляют его столько, чтобы общее количество CCl₄ соответствовало данным табл. 8.3) и включают экстрактор на 3 мин, отстаивают эмульсию до расслоения в течение 3–5 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 50 см³. Далее проводят вторую экстракцию. Общий экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 см³ экстракта до его осветления), после чего его осторожно сливают в цилиндр вместимостью 50 см³.

Переливают из экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и фиксируют объем воды V .

В подготовленную колонку наливают 8 см³ четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, полученный экстракт постепенно пропускают через колонку. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см³ четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 см³, причем первые 4 см³ элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата. Элюат заливают в кювету. Проводят измерения и фиксируют показания прибора $S_{изм}$, соответствующее количеству нефтепродуктов в 1 дм³ элюата.

Мешающие влияния. На результаты определения нефтяных углеводородов могут оказывать влияние углеводороды естественного происхождения. При отборе, хранении, экстракции проб не допускается их испарение.

На точность определения в большой степени влияет чистота посуды и применяемых реактивов, запрещается применение смазки кранов делительной воронки. Используемую при анализе посуду следует тщательно вымыть и ополоснуть четыреххлористым углеродом. Реактивы и растворители должны быть очищены. Критерием их чистоты является отсутствие поглощения в инфракрасной области спектра.

Реактивы. Кислота серная H₂SO₄, ГОСТ 4204–77 концентрированная и разбавленная водой 1:10.

Натрий серноокислый, безводный, ГОСТ 4166.

Перед использованием реактив прокаливают при 110 °С в течение 3 ч.

Кислота азотная, ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Калий двуххромовокислый, ГОСТ 4220–75.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709–72.

Волокно стеклянное, ГОСТ 10727–91.

Оксид алюминия, второй степени активности, ТУ 6-09-426.

Перед употреблением прокаливают при температуре 600 °С в течение 4 ч, после чего добавляют к прокаленному оксиду дистиллированную воду (3 % масс.) и выдерживают в течение суток при комнатной температуре.

Углерод четыреххлористый МРТУ 6-09-2666-65, возможно использование фреона 113 ГОСТ 23844–79.

На приборе ИКАН проверку спектральной частоты CCl_4 проводят по измерению его коэффициента пропускания “П” относительно воздуха в кювете $L_{\text{опт}} = 50$ мм на длине волны 3,42 мкм. Четыреххлористый углерод пригоден для работы, если величина коэффициента “П” больше 70 %. При меньшем значении “П” экстрагент очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

Стандартный образец, состав раствора нефтепродуктов ДСЗУ 022.22–96 (50 мг/см³).

Приготовление градуировочного раствора из ДСЗУ 022.22–96, имеющего состав изоктан – 37,5 % масс., метан – 37,5 % масс., бензол – 25 % масс.

Приготовление градуировочного раствора № 1 с концентрацией углеводородов 1,00 г/дм³.

Приготовление на основе ДСЗУ 022.22–96.

Из ампулы ДСЗУ пипеткой отбирают 2 см³ раствора (50 мг/см³), переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки четыреххлористым углеродом. Тщательно перемешивают. Раствор № 1 хранить в стеклянной емкости с притертой пробкой.

Срок хранения – 6 мес в холодильнике.

Приготовление градуировочного раствора № 2 с концентрацией углеводородов 100 мг/дм³.

Отбирают аликвоту раствора № 1 с помощью пипетки объемом 25 см³, помещают ее в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой.

Срок хранения раствора 2 мес в холодильнике.

Способ градуировки прибора. Концентрацию нефтепродуктов в элюате определяют по градуировочному графику или по

коэффициенту факторизации F . Для построения графика или определения F готовят серию эталонных растворов с известными концентрациями нефтепродуктов разбавлением градуировочных растворов 1 и 2 четыреххлористым углеродом. Градуировку проводят согласно инструкции по эксплуатации прибора.

Условия выполнения измерений. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха 10–35 °С;
атмосферное давление 84,0–106,7 кПа (630–800 мм рт.ст.);
относительная влажность до 80±5 %;
напряжение сети 220±10 В.

Обработка результатов измерений

Концентрацию нефтепродуктов в воде вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot V_1 K}{V},$$

где a – содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе, мг/дм³; V_1 – объем экстракта, см³; V – объем пробы воды, взятой для определения, см³; K – коэффициент разбавления элюата.

Разбавление элюата четыреххлористым углеродом проводится в случае невозможности измерения концентрации нефтепродуктов на приборе (зашкаливание).

Для двух параллельных определений получают два значения концентраций X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$X_{\text{ср}} = (X_1 + X_2) / 2.$$

Если расхождение между параллельными определениями не превышает допустимого:

$$(X_1 - X_2) < d,$$

то среднее арифметическое значение принимают за среднее найденное значение. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу.

По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность в виде

$$X \pm \Delta \text{ (мг/дм}^3\text{)}$$

при $P = 0,95$.

Численное значение результата должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности. Например, если $X_1 = 0,1$, $X_2 = 0,2$, то $X_1 - X_2 = 0,1$; $d = 0,6$.

8.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ

Меркаптаны – тиоспирты ($R-S-H$) и тиоэфиры ($R-S-R'$), производные спиртов и эфиров, у которых атом кислорода замещен атомом серы, что отражается на свойствах этих соединений: ярко выраженные кислотные свойства в реакции со щелочами $R-S-H + NaOH \rightarrow R-S-Na + H_2O$, окислами и гидроксидами тяжелых металлов $2R-S-H + HqO \rightarrow (R-S)_2Hq + H_2O$, в результате которых образуются меркаптиды.

Метилмеркаптан представляет собой газ, все его гомологи являются жидкими или твердыми веществами, плохо растворимыми в воде и хорошо растворимыми в органических растворителях.

В водах газовой отрасли меркаптаны являются результатом взаимодействия в восстановительных условиях кислородсодержащих органических компонентов с сероводородом при высоком его содержании в газе и воде.

Меркаптаны присутствуют в сточных водах в виде меркаптидов, их ПДК в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 0,0002 мг/дм³.

Приводятся качественное определение и метод раздельного определения сероводорода и меркаптанов йодометрическим титрованием.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”, консервируют щелочью (NaOH) из расчета 4 г на 1 дм³ воды. Можно использовать пробы, отобранные для определения фенолов.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественный метод определения меркаптанов в пробе довольно трудоемкий по времени проведения, поэтому целесообразно сначала провести качественное определение.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота уксусная CH_3COOH , 70%-ная.

Гидроксиламин солянокислый $NH_2OH \cdot HCl$, раствор 200 г/дм³. 20 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре ($V = 100 \text{ см}^3$) и доводят объем до метки.

Аммония хлорид NH_4Cl .

Меди хлорид $CuCl_2$.

Аммиак NH_4OH , водный раствор 25%-ный.

Щелочной реагент, раствор для качественного определения. 1,5 г $CuCl_2$ и 3 г NH_4Cl растворяют в небольшом объеме воды,

добавляют 3 см³ водного раствора аммиака (25%-ного) и смесь разбавляют водой до 60 см³. Перед использованием добавляют равный объем водного раствора солянокислого гидроксилamina.

Проведение анализа

На часовое стекло помещают каплю анализируемой пробы, прибавляют каплю уксусной кислоты и каплю щелочного раствора реагента. В присутствии небольших концентраций меркаптана появляется желтая или коричневая окраска, при больших концентрациях – выпадает окрашенный осадок.

РАЗДЕЛЬНОЕ ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

Сущность метода. Метод основан на избирательном поглощении сероводорода и меркаптанов соответствующими поглощительными растворами кадмия с последующим йодометрическим определением.

Мешающие влияния. Определению мешают все соединения, отдуваемые с током газа, их влияние устраняют в ходе определения.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота соляная HCl (плотность – 1,19 г/см³).

Кислота соляная HCl, раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем HCl (плотность – 1,19 г/см³).

Кислота соляная HCl, раствор 1:3. К трем объемам воды приливают один объем HCl (плотность – 1,19 г/см³).

Кислота серная H₂SO₄, раствор 1:4. 80 см³ воды наливают в термостойкий стакан и приливают 20 см³ H₂SO₄ (плотность – 1,84 г/см³).

Калия бихромат K₂Cr₂O₇, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Калия йодид KI, раствор 150 г/дм³. 15 г KI помещают в мерный цилиндр, растворяют в воде, объем доводят до 100 см³.

Натрия карбонат Na₂CO₃, раствор ~1 н. 5,6 г Na₂CO₃ растворяют в воде в мерном цилиндре и доводят объем до 100 см³.

Кадмия хлорид CdCl₂, раствор 100 г/дм³. 20 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре (V = 200 см³), объем доводят до метки. К 100 см³ раствора добавляют 1 см³ HCl (плотность – 1,19 г/см³) и используют для поглощения сероводорода.

Кадмия карбонат CdCO₃, щелочной раствор (суспензия). Смешивают 60 см³ раствора CdCl₂ (100 г/дм³, без подкисле-

ния) с 10 см³ 1 н раствора Na₂CO₃. Полученную суспензию перед заполнением ею склянок Дрекслея взбалтывают.

Йод I₂, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Крахмал, индикатор, (C₆H₁₀O₅)_n, раствор 5 г/см³. 0,5 г крахмала растворяют в 100 см³ воды и нагревают до кипения. Раствор фильтруют.

Натрий серноватистокислый Na₂S₂O₃, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением. Установка поправочного коэффициента *K* нормальности Na₂S₂O₃ описана в разделе 6.1.

Проведение анализа

Согласно табл. 8.4, в колбу (рис. 8.4) для отдувки 5 отбирают необходимый объем пробы, доливают водой до 200 см³ и подкисляют раствором HCl (1:3) до pH < 5. Колбу подсоединяют к системе из 4-х склянок Дрекслея, заполненных поглотительными растворами: в первые две склянки 1, 2 наливают по 25 см³ подкисленного раствора CdCl₂, в 3 и 4 склянки – по 25 см³ суспензии CdCO₃.

Отдувку серосодержащих компонентов ведут с помощью инертного газа. Скорость барботирования ~3–4 пузырька в секунду; 30–45 мин отдувку ведут без нагрева. Затем колбу нагревают на водяной бане до 97–100 °С и продолжают отдувать 2 ч. Постепенно увеличивая скорость барботирования инертного газа (~ в 3 раза), отдувают еще 1 ч. Основная масса сероводорода и меркаптана отдувается в течение первых 30–45 мин, далее процесс замедляется.

Содержимое поглотительных склянок 3 и 4 количественно переносят в коническую колбу, ополаскивая склянки небольшими порциями дистиллированной воды. Объем пробы в колбе ~100 см³.

Таблица 8.4

Ориентировочный объем пробы в зависимости от предполагаемого содержания в воде сероводорода и меркаптанов

Содержание H ₂ S и меркаптанов (каждого), мг/дм ³	Объем пробы, см ³
< 15	200
15–30	100
30–60	50
60–120	25
120–270	10
270–600	5

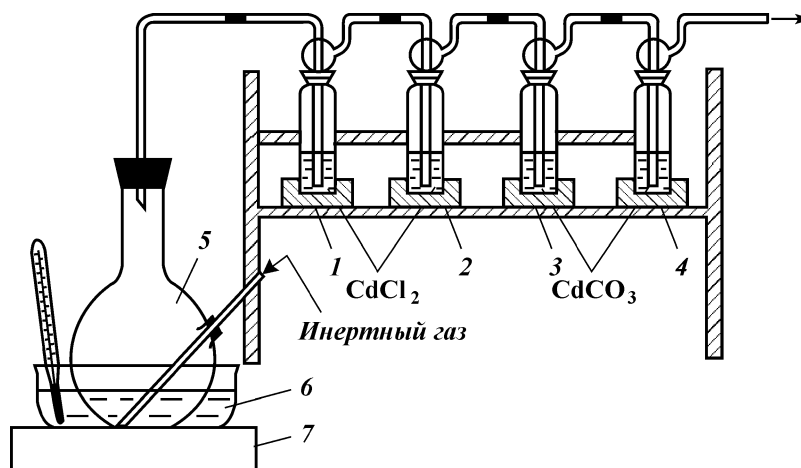


Рис. 8.4. Установка для отдувки серосодержащих компонентов (сероводород, меркаптаны):

1, 2 – склянки Дрекселя с поглотительным раствором CdCl_2 (для поглощения H_2S); 3, 4 – склянки Дрекселя с поглотительным раствором CdCO_3 (для поглощения меркаптанов); 5 – колба для отдувки; 6 – водяная баня; 7 – электроплитка

В пробу добавляют 10 см^3 $0,01 \text{ н}$ раствора I_2 , 10 см^3 разбавленной HCl (1:1), колбу закрывают пробкой, содержимое перемешивают, выдерживают в темном месте 10 мин. Избыток йода оттитровывают $0,01 \text{ н}$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светлосоломенного цвета, добавляют $1\text{--}2 \text{ см}^3$ крахмала и продолжают титрование до исчезновения сине-фиолетовой окраски раствора.

Параллельно проводят холостое титрование, для которого к 20 см^3 $0,01 \text{ н}$ раствора йода приливают 10 см^3 раствора HCl (1:1) и поступают так, как описано выше. По результатам титрования рассчитывают содержание меркаптанов.

Аналогично поступают при определении сероводорода, используя растворы-поглотители из склянок Дрекселя 1 и 2.

Обработка результатов

Массовую концентрацию метилмеркаптана X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = (a - b) \cdot K \cdot 0,01 \cdot 48 \cdot 1000 / V,$$

где a – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3 ; b – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсхо-

дованный на титрование анализируемой пробы, см³; K – поправочный коэффициент нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; V – объем анализируемой пробы, см³; 0,01 – нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 48 – эквивалентная масса метилмеркаптана, мг (в пересчете на серу, масса S – 32, мг).

Массовую концентрацию сероводорода X (мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$X = (a - b) \cdot K \cdot 0,01 \cdot 17 \cdot 1000 / V,$$

где 17 – эквивалентная масса H_2S , мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями: 0,1 мг/дм³ при массовой концентрации до 1 мг/дм³; 0,3 мг/дм³ при массовой концентрации от 1 до 4 мг/дм³; 8 % относительных – при более высоких концентрациях.

Пример. Объем анализируемой пробы $V = 100$ см³; объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование холостой пробы $a = 9,1$ см³; объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование анализируемой пробы $b = 7,9$ см³; поправочный коэффициент нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $K = 0,96$.

Массовая концентрация метилмеркаптана в пробе

$$X = (9,1 - 7,9) \cdot 0,96 \cdot 0,01 \cdot 48 \cdot 1000 / 100 = 5,53 \text{ мг/дм}^3.$$

Содержание меркаптана в пробе в пересчете на серу

$$X = (9,1 - 7,9) \cdot 0,96 \cdot 0,01 \cdot 32 \cdot 1000 / 100 = 3,69 \text{ мг/дм}^3.$$

Г л а в а 9

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ

В практике проведения работ по интенсификации добычи газа и газоконденсата на предприятиях газовой отрасли широко используются такие жидкости как метанол, диэтиленгликоль (ДЭГ).

Существующие химические методы анализа не позволяют надежно проводить раздельное определение этих жидкостей. Поэтому предлагаемые методы применимы только для вод, содержащих либо метанол, либо диэтиленгликоль.

Для определения присутствия примесей какой-либо из жидкостей в составе воды допустимо провести качественную реакцию, которая заключается в окислении метанола или ДЭГа бихроматом калия в концентрированной серной кислоте.

Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), раствор в H_2SO_4 (плотность – $1,84 \text{ г/см}^3$) готовят следующим образом: $6,46 \text{ г } K_2Cr_2O_7$ заливают $19,5 \text{ см}^3$ воды; аккуратно порциями приливают $250 \text{ см}^3 H_2SO_4$, тщательно перемешивая смесь во избежание сипаний частиц; после охлаждения переносят в емкость с хорошо притертой пробкой. Перед определением смесь интенсивно взбалтывают.

Проведение анализа

К 5 см^3 исследуемой воды добавляют 1 см^3 окислителя. В присутствии примесей раствор окрашивается в зеленый цвет.

Для распознавания метанола или ДЭГа удобно применять способ разгонки, основанный на разнице в температурах кипения этих жидкостей. Температура кипения метанола – $64,7 \text{ }^\circ\text{C}$, диэтиленгликоля – $244,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Для определения этих жидкостей в составе пробы удобнее применять хроматографический метод.

9.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА

Метанол (карбинол, метиловый спирт) – одноатомный спирт – представляет собой бесцветную хорошо растворимую в воде жидкость, с плотностью $0,792 \text{ г/см}^3$ и температурой

кипения 64,7 °С. Химически чистый метанол имеет запах винного спирта, технический (древесный спирт) – неприятный резкий запах, обусловленный примесью других веществ, в том числе ацетона.

В газовой промышленности метанол широко применяется для борьбы с образованием кристаллогидратов при эксплуатации углеводородных месторождений, подземных хранилищ газа, транспорте газа.

Попадая в подземные хранилища вместе с закачиваемым газом, метанол может проникать в воды вышележащих горизонтов. Появление в них трассера – метанола в концентрациях, выше фоновых, показывает направление разгрузки газа. Высокие концентрации метанола в попутных водах, закачиваемых в пласт, делает их токсичными. Это необходимо учитывать при проведении гидрогеоэкологического мониторинга.

Используемый при добыче газа метанол попадает в сточные воды, а затем вместе с ними может мигрировать в поверхностные и питьевые горизонты. Кроме того, метанол присутствует в составе жидких отходов при органическом синтезе пластмасс, лаков, красок, на предприятиях по переработке твердого топлива и др.

Повышенное содержание его в воде приводит к нарушению кислородного режима водоема и отрицательно влияет на его биологическую жизнедеятельность, тормозит процессы нитрификации. Предельно допустимая концентрация метанола для рыбохозяйственных водоемов 0,1 мг/дм³.

Для определения метанола в воде в широком диапазоне концентраций применяют колориметрический метод с использованием хромотроповой кислоты.

Высокие концентрации метанола в водах в значительной степени изменяют на их состав: увеличивается рН, сдвигается карбонат-бикарбонатное равновесие в сторону увеличения CO_3^{2-} , выпадают из раствора труднорастворимые соли, влияют на результаты определения калия методом пламенной фотометрии.

Отбор проб. Отбор проб проводят согласно “Требованиям к отбору проб”. Определение метанола желательно проводить сразу после отбора. Пробы хранят при температуре 3–5 °С.

Сущность метода. Метод основан на окислении метанола в кислой среде перманганатом калия до формальдегида, который с хромотроповой кислотой образует окрашенное в пурпурный (фиолетовый) цвет соединение. Интенсивность окраски зависит от концентрации метанола и определяется колориметрически.

Метод позволяет определять в природных и сточных водах концентрации метанола от 0,1 мг/дм³ и выше.

Мешающие влияния. Реакция окисления метанола в формальдегид протекает незначительно, так как формальдегид далее окисляется в муравьиную и угольную кислоты. В связи с этим, для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать постоянство условий определения.

Определению мешает присутствие значительных концентраций фенолов (более 10 мг/дм³), формальдегида, сероводорода.

От фенолов освобождаются предварительной отгонкой метанола из сильно щелочного раствора. Для этого к пробе анализируемой воды или ее аликвоте, разбавленной до 200 см³, добавляют 20 см³ раствора гидроксида натрия (300 г/дм³) и отгоняют.

В присутствии формальдегида к анализируемой пробе приливают 10 см³ раствора нитрата серебра (100 г/дм³), 20 см³ раствора гидроксида натрия (300 г/дм³) и кипятят с обратным холодильником 20–30 мин. Формальдегид окисляется и далее не мешает определению. Одновременно при этом устраняется возможное влияние фенолов при высоком их содержании – они переходят в феноляты, и сульфидов, переходящих в сульфид серебра.

Затем, заменив холодильник на прямой, проводят отгонку и определяют метанол, как указано в разделе “Проведение анализа”.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H₂SO₄ (плотность – 1,84 г/см³).

Кислота серная H₂SO₄, раствор 1:3. К 60 см³ воды осторожно добавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты (плотность – 1,84 г/см³).

Кислота соляная HCl (плотность – 1,19 г/см³).

Калия перманганат KMnO₄, раствор 20 г/дм³. 2 г кристаллического KMnO₄ растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 100 см³. Раствор годен в течение 1 месяца.

Натрия сульфит Na₂SO₃·7H₂O, насыщенный раствор.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 300 г/дм³. 30 г NaOH растворяют в воде и доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 100 см³.

Серебро азотнокислое AgNO₃, раствор 100 г/дм³. 10 г AgNO₃ растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см³. Раствор необходимо хранить в темной склянке.

Натрия ацетат CH_3COONa , раствор 300 г/дм³. 150 г соли растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 500 см³.

Натрия хлорид NaCl , раствор 100 г/дм³. 100 г соли растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 1 дм³.

Натрия бисульфат NaHSO_4 , раствор 250 г/дм³. 25 г соли растворяют в воде, доводят объем до метки в мерном цилиндре вместимостью 100 см³.

Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%-ный.

Динатриевая соль хромотроповой кислоты, раствор 100 г/дм³. 2,5 г химически чистой динатриевой соли переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят объем водой до метки. Колбу с содержимым энергично встряхивают, полученный раствор фильтруют. Раствор готовят непосредственно перед использованием в количестве, необходимом для анализа.

Для анализа можно использовать хромотроповую кислоту после очистки.

Очистка технической хромотроповой кислоты. В круглодонную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 70 г технической хромотроповой кислоты и 500 см³ раствора ацетата натрия (300 г/дм³). Смесь нагревают 30–35 мин на кипящей водяной бане, прибавляют 7,5–10 см³ концентрированного раствора бисульфата натрия (раствор должен стать желтым), подкисляют HCl (плотность – 1,19 г/см³) до кислой реакции по конго и охлаждают до 15–20 °С. Выделившуюся хромотроповую кислоту отсасывают и промывают 50–75 см³ раствора NaCl (100 г/дм³). Отжатый продукт промывают еще 50 см³ этилового спирта и высушивают при 50–70 °С. Готовят раствор концентрацией 100 г/дм³.

Метанол CH_3OH , стандартный раствор (I), 10 мг/см³. 1,26 см³ метанола помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 мес.

Метанол CH_3OH , стандартный раствор (II), 0,5 мг/см³. 5 см³ раствора метанола (I) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 1 мес.

Метанол CH_3OH , рабочий стандартный раствор, 0,05 мг/см³. 10 см³ стандартного раствора метанола (II) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение 5 дн.

Проведение анализа

Отбирают аликвоту анализируемой воды с содержанием метилового спирта 0,06–1 мг (при высоких концентрациях метанола пробу разбавляют и при расчете учитывают разбавление) в перегонную колбу ($V = 500 \text{ см}^3$), доливают до 200 см^3 дистиллированной водой, подкисляют 10 см^3 конц. H_2SO_4 (плотность – $1,84 \text{ г/см}^3$) и отгоняют $\sim 2/3$ объема жидкости. Затем в перегонную колбу добавляют еще 100 см^3 дистиллированной воды и снова отгоняют, собирая 100 см^3 отгона. Оба отгона соединяют в мерной колбе вместимостью 250 см^3 и доводят объем водой до метки.

В градуированные пробирки вместимостью 20 см^3 с притертыми пробками наливают: в одну – 5 см^3 полученного дистиллята, в другую – 5 см^3 дистиллированной воды (“холостая проба”). В пробирки вносят по 1 см^3 разбавленной (1:3) H_2SO_4 и $0,5 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия (20 г/дм^3), закрывают пробкой, встряхивают 5 раз (всегда одинаковое число раз) и оставляют на 10 мин.

Затем пипеткой по каплям вносят насыщенный раствор Na_2SO_3 в “холостую” пробу до обесцвечивания, отмечают объем. Столько же раствора Na_2SO_3 вводят в пробирку с исследуемой пробой.

К бесцветным растворам в обеих пробирках приливают по $0,5 \text{ см}^3$ свежеприготовленного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, перемешивают и осторожно добавляют 5 см^3 конц. H_2SO_4 . Обе пробирки (без пробок) помещают в кипящую водяную баню на 30 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры, доводят объем растворов до 15 см^3 водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя 10 мм с зеленым светофильтром, $\lambda = 540 \text{ м}$. Результат определения находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 250 см^3 последовательно отбирают порции 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 см^3 рабочего стандартного раствора ($0,05 \text{ мг/см}^3$), доводят до метки водой и перемешивают. При этом содержание метанола в пробе, соответственно, 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; $0,30 \text{ мг/см}^3$.

Отбирают по 5 см^3 каждого раствора в пробирки и далее проводят определение метанола, как описано в “Проведении анализа”.

По результатам измерения оптической плотности растворов строят калибровочный график: на оси абсцисс откладывают

значения массовой концентрации метанола в пробе, мг/см³; на оси ординат – соответствующие показания оптической плотности с учетом показания “холостой пробы”.

Обработка результатов

Содержание метанола в воде X (мг/дм³) определяют по формуле

$$X = a \cdot n \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация метанола в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/см³; V – объем пробы воды, взятый для определения, см³; n – коэффициент разбавления.

Высокие концентрации метанола X_1 (% об.) вычисляют по формуле

$$X_1 = a \cdot n \cdot 100 / (1000 \cdot V) = a \cdot n / (10 \cdot V).$$

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 25 % в интервале концентраций 0,1–2,0 мг/дм³.

Пример. Объем анализируемой пробы $V = 1$ см³; разбав-

Таблица 9.1

Коэффициенты пересчета проб на безметанольные

Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм ³ воды	Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм ³ воды	Содержание метанола, % об.	Коэффициент приведения к 1 дм ³ воды
99,0	100,00	90,0	10,00	81,0	5,26
98,5	66,66	89,5	9,52	80,5	5,13
98,0	50,00	89,0	9,09	80,0	5,00
97,5	40,00	88,5	8,69	79,5	4,87
97,0	33,33	88,0	8,33	79,0	4,76
96,5	28,57	87,5	8,00	78,5	4,65
96,0	25,00	87,0	7,69	78,0	4,54
96,5	22,22	86,5	7,41	77,5	4,44
95,0	20,00	86,0	7,14	77,0	4,34
94,5	18,18	85,5	6,90	76,5	4,25
94,0	16,66	85,0	6,67	76,0	4,16
93,5	15,38	84,5	6,45	75,5	4,08
93,0	14,28	84,0	6,25	75,0	4,00
92,5	13,33	83,5	6,06	74,5	3,92
92,0	12,50	83,0	5,88	74,0	3,84
91,5	11,76	82,5	5,71	73,5	3,77
91,0	11,11	82,0	5,55	73,0	3,70
90,5	10,53	81,5	5,40	72,5	3,63

Продолжение табл. 9.1

Содержа- ние мета- нола, % об.	Коэффи- циент при- ведения к 1 дм ³ воды	Содержа- ние мета- нола, % об.	Коэффици- ент приве- дения к 1 дм ³ воды	Содержа- ние мета- нола, % об.	Коэффици- ент приве- дения к 1 дм ³ воды
72,0	3,57	48,0	1,92	24,0	1,32
71,5	3,50	47,5	1,90	23,5	1,31
71,0	3,44	47,0	1,88	23,0	1,30
70,5	3,38	46,5	1,86	22,5	1,29
70,0	3,33	46,0	1,85	22,0	1,28
69,5	3,27	45,5	1,83	21,5	1,27
69,0	3,22	45,0	1,82	21,0	1,26
68,5	3,17	44,5	1,80	20,5	1,26
68,0	3,12	44,0	1,78	20,0	1,25
67,5	3,07	43,5	1,76	19,5	1,24
67,0	3,03	43,0	1,75	19,0	1,23
66,5	2,98	42,5	1,74	18,5	1,23
66,0	2,94	42,0	1,72	18,0	1,22
65,5	2,89	41,5	1,71	17,5	1,21
65,0	2,85	41,0	1,69	17,0	1,20
64,5	2,81	40,5	1,68	16,5	1,20
64,0	2,77	40,0	1,67	16,0	1,19
63,5	2,73	39,5	1,65	15,5	1,18
63,0	2,70	39,0	1,64	15,0	1,18
62,5	2,66	38,5	1,63	14,5	1,17
62,0	2,63	38,0	1,61	14,0	1,16
61,5	2,59	37,5	1,60	13,5	1,16
61,0	2,56	37,0	1,59	13,0	1,15
60,5	2,53	36,5	1,57	12,5	1,14
60,0	2,50	36,0	1,56	12,0	1,14
59,5	2,46	35,5	1,55	11,5	1,13
59,0	2,43	35,0	1,54	11,0	1,12
58,5	2,40	34,5	1,53	10,5	1,12
58,0	2,38	34,0	1,515	10,0	1,11
57,5	2,35	33,5	1,50	9,5	1,10
57,0	2,32	33,0	1,49	9,0	1,10
56,5	2,29	32,5	1,48	8,5	1,09
56,0	2,27	32,0	1,47	8,0	1,09
55,5	2,24	31,5	1,46	7,5	1,08
55,0	2,22	31,0	1,45	7,0	1,07
54,5	2,19	30,5	1,44	6,5	1,07
54,0	2,17	30,0	1,43	6,0	1,06
53,5	2,15	29,5	1,42	5,5	1,06
53,0	2,12	29,0	1,41	5,0	1,06
52,5	2,10	28,5	1,40	4,5	1,05
52,0	2,08	28,0	1,39	4,0	1,04
51,5	2,06	27,5	1,38	3,5	1,04
51,0	2,04	27,0	1,37	3,0	1,03
50,5	2,02	26,5	1,36	2,5	1,02
50,0	2,00	26,0	1,35	2,0	1,01
49,5	1,98	25,5	1,34	1,5	1,0
49,0	1,96	25,0	1,33	1,0	1,0
48,5	1,94	24,5	1,32	0,5	1,0

ление $n = 100$; оптическая плотность “холостой” пробы – 0,17; оптическая плотность анализируемой пробы с учетом “холостого опыта” – $0,67 - 0,17 = 0,50$; по градуировочному графику данному значению соответствует массовая концентрация метанола в пробе – $0,3 \text{ мг/см}^3$. Содержание метанола в исследуемой воде:

$$X = 0,3 \cdot 100 \cdot 1000 / 1 = 30\,000 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_1 = 0,3 \cdot 100 / (10 \cdot 1) = 3,0 \% \text{ об.}$$

Высокие концентрации метанола разбавляют воду и изменяют ее состав. С учетом этого производят пересчет ее компонентов на безметанольную пробу согласно прилагаемой табл. 9.1.

Пример. В пробе, отобранной из эксплуатационной скважины, определены следующие компоненты, мг/дм^3 : К – 1213; Na – 51993; Ca^{2+} – 7663; Mg^{2+} – 1850; Cl^- – 99698; SO_4^{2-} – 247; HCO_3^- – 575; Σ – 163239. Содержание метанола составило 20,7 %, по табл. 9.1 коэффициент пересчета – 1,26. В пересчете на безметанольную пробу содержание ионов в воде, мг/дм^3 : К – 1528; Na – 65511; Ca^{2+} – 9655; Mg^{2+} – 2331; Cl^- – 125619; SO_4^{2-} – 311; HCO_3^- – 725; Σ – 205680.

9.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Диэтиленгликоль (ДЭГ) ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) – двухатомный спирт, молекулярная масса 106,12, плотность $1,118 \text{ г/см}^3$, температура кипения – 245°C , без цвета и запаха, неограниченно растворим в воде и органических растворителях (спирте, эфире, ацетоне).

В газовой промышленности ДЭГ широко используется для осушки газа при подготовке его к транспорту. Поэтому сточные воды головных компрессорных станций газопроводов содержат токсичный ДЭГ и продукты его окисления (муравьиную кислоту и формальдегид). Это необходимо учитывать в природоохранных целях. ПДК ДЭГа для рыбохозяйственных водоемов – $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

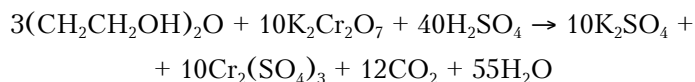
Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”. Хранят в холодильнике.

Предлагаем два метода определения диэтиленгликоля в природных и сточных водах.

1. Метод йодометрического титрования

Приводится экспрессный метод определения ДЭГ при концентрации его в воде от 0,05 до 0,7 %. Определение низких концентраций (в пределах ПДК), что необходимо в природоохранных целях, требует специальной разработки. Кроме того, в процессе контакта сточных вод с породой, воздухом, другими компонентами в зависимости от термобарических условий может происходить его трансформация, поэтому необходимо проведение специальных исследований.

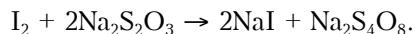
Сущность метода. Метод заключается в окислении диэтилглицоля бихроматом калия в концентрированной серной кислоте:



с последующим связыванием избытка бихромата калия йодистым калием в кислой среде:



Выделившийся йод оттитровывают серноватистокислым натрием:



Мешающие влияния. Определению мешает метанол, который также окисляется бихроматом, что искажает результаты определения. В этом случае определяют массовую концентрацию метанола с хромотроповой кислотой и корректируют результаты анализа ДЭГа.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см³).

Окислитель $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, раствор в H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см³). 6,46 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ заливают 19,5 см³ воды: аккуратно порциями приливают 250 см³ H_2SO_4 , тщательно перемешивая смесь во избежание скипаний частиц; после охлаждения переносят в емкость с хорошо притертой пробкой. Перед определением смесь хорошо встряхивают.

Калия бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением или для приготовления 0,01 н раствора 0,4904 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, высушенного при 105 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

Калий йодистый KI, растворы 150 г/дм³, 200 г/дм³. В мер-

ный цилиндр помещают 15 (20) г KI, растворяют в воде и доводят объем до 100 см³.

Крахмал (индикатор), раствор 5 г/дм³. 0,5 г крахмала растворяют в 100 см³ воды и доводят до кипения. Раствор фильтруют. Хранят в темной склянке.

Кислота серная H₂SO₄, раствор 1:4. В термостойкий стакан с 80 см³ воды осторожно наливают 20 см³ кислоты (плотность – 1,84 г/см³).

Натрий серноватистокислый Na₂S₂O₃ · 5H₂O, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора Na₂S₂O₃. В коническую колбу с притертой пробкой приливают 100 см³ воды, прибавляют 10 см³ раствора йодида калия (150 г/дм³), 5 см³ (1:4) серной кислоты и 20 см³ 0,1 н (0,01 н) раствора бихромата калия. Раствор перемешивают, оставляют стоять в темноте 5 мин, после этого титруют раствором Na₂S₂O₃ до соломенно-желтого цвета, после добавления 5 капель крахмала – до обесцвечивания.

$$K = 20/V,$$

где V – объем раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование, см³.

Титрование проводят в двух-трех параллельных пробах и берут среднее значение K , проверку делают 1 раз в неделю.

Качественное определение. К 5 см³ исследуемой воды добавляют 1 см³ окислителя. В присутствии ДЭГа и метанола раствор окрашивается в зеленый цвет.

Проведение анализа

В пробирку из жаростойкого стекла ($l = 200 \div 230$ мм, $d = 20 \div 25$ мм) приливают 0,2–2 см³ исследуемого раствора, в зависимости от содержания ДЭГа, объем доводят дистиллированной водой до 2 см³; пипеткой прибавляют 5 см³ окислителя, выдерживают точно фиксированное время (20–30 с) для стекания жидкости по стенкам пипетки. Пробирку с раствором, непрерывно встряхивая, нагревают на пламени газовой или спиртовой горелки до отчетливого кипения в течение 10 с; затем быстро охлаждают, погружая пробирку в стакан с водой (на дно стакана кладут вату).

После охлаждения содержимое пробирки переливают в коническую колбу для титрования, смывая стенки пробирки несколько раз дистиллированной водой (общий объем раствора должен быть 70–80 см³).

Колбу с раствором охлаждают под струей холодной воды, приливают 10 см³ раствора KI, закрывают пробкой, ставят в темное место. Через 5 мин титруют 0,1 н раствором Na₂S₂O₃, добавляя в конце титрования 2 см³ раствора крахмала и дотитровывая 0,01 н раствором Na₂S₂O₃ до перехода синей окраски в изумрудно-зеленую (голубовато-зеленую).

Параллельно проводят “холостое” определение с 2 см³ дистиллированной воды.

Обработка результатов

Содержание ДЭГа X (мг/дм³), вычисляют по формуле:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot n \cdot K \cdot g \cdot 1000 / V,$$

где V_1 – объем 0,1 н и 0,01 н растворов Na₂S₂O₃, израсходованных на титрование “холостой” пробы, см³; V_2 – объем 0,1 н и 0,01 н растворов Na₂S₂O₃, израсходованных на титрование исследуемой пробы, см³; V – объем исследуемой пробы, взятый на определение, см³; g – массовая концентрация ДЭГа 0,55 мг, соответствующая 1 см³ 0,1 н Na₂S₂O₃; n – нормальность раствора Na₂S₂O₃; K – поправочный коэффициент нормальности раствора Na₂S₂O₃.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа, $V = 2$ см³; объем 0,1 н и 0,01 н растворов Na₂S₂O₃, пошедших на титрование пробы, соответственно 22,85 см³ и 6,75 см³, $V_2 = 22,85 + 0,675 = 22,525$ см³; на титрование “холостой” пробы, соответственно 24,1 см³ и 1,2 см³, $V_1 = 24,1 + 0,12 = 24,22$ см³; $K = 1$.

$$X = (24,22 - 22,525) \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 0,55 \cdot 1000 / 2 = 46,61 \text{ мг/дм}^3.$$

2. Колориметрический метод с реактивом Шиффа

Настоящая методика устанавливает метод измерения количества диэтиленгликоля в сточных водах, не содержащих метанола, в диапазоне от 1 г/дм³ и выше.

Метод измерения. Метод измерения содержания диэтиленгликоля заключается в окислении его перманганатом калия в среде серной кислоты до ацетальдегида и уксусной кислоты. При строго определенных условиях окисления соотношение этих веществ постоянно и пропорционально количеству окислившегося диэтиленгликоля. Образующийся ацетальдегид после его отгонки определяют колориметрически с реактивом Шиффа.

Мешающие влияния. Определению диэтиленгликоля меша-

ет метанол и этаноламины, так как они окисляются в данных условиях до альдегидов, образующих с реактивом Шиффа окрашенное соединение. Так как устранить мешающее влияние метанола не представляется возможным, данный метод применим только для вод, не содержащих метанол. Мешающее влияние этаноламинов устраняют с помощью катионита КУ-2 в водородной форме. Для этого пробу сточной воды, содержащей этаноламины, перед анализом пропускают через колонку, заполненную катионитом.

Реактивы. Кислота серная, 4 н. К небольшому количеству дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³ прибавляют 107,1 см³ концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят водой до метки.

Калий марганцовокислый. 1,99 г калия марганцовокислого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и доводят водой до метки.

Натрий сернистокислый. 12,6 г безводного натрия сернистокислого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и доводят водой до метки.

Йод. 12,76 йода растворяют в 60 см³ дистиллированной воды, содержащей 40 г калия йодистого, и тщательно перемешивают до полного растворения йода. Затем объем раствора доводят водой до 1 дм³. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Калий сернистокислый.

Калий йодистый.

Кислота соляная.

Фуксин основной.

Натрий серноватистокислый, фиксаж. 7,9 г натрия серноватистокислого или содержимое одной ампулы фиксажа растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и доводят дистиллированной водой до метки.

Крахмал растворимый, 10 г/дм³. 1 г крахмала перемешивают с 10 см³ дистиллированной воды до получения однородной массы, медленно вливают, перемешивая, в 90 см³ кипящей дистиллированной воды и кипятят 2–3 мин. Раствор применяют свежеприготовленным.

Метабисульфит калия или натрия, 200 г/дм³. 20 г калия или натрия метабисульфита растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Катионит КУ-2.

Диэтиленгликоль.

Приготовление стандартных растворов диэтиленгликоля:

1. Основной стандартный раствор диэтиленгликоля. Растворяют 20 г диэтиленгликоля в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки. Концентрация полученного раствора 200 г/дм³.

2. Рабочий стандартный раствор диэтиленгликоля. 10 см³ основного стандартного раствора диэтиленгликоля разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³. Концентрация полученного раствора 2 г/дм³.

Приготовление реактива Шиффа. 1 г основного фуксина или основного парафуксина растворяют в 500 см³ горячей дистиллированной воды на кипящей водяной бане. Раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и прибавляют 30 см³ раствора метабисульфита калия или 25 см³ раствора метабисульфита натрия. Через 20 мин к смеси прибавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и выдерживают не менее 1 сут. Перед использованием 3 см³ приготовленного раствора титруют раствором йода в присутствии крахмала. На титрование должно расходоваться от 3 до 4 см³ раствора йода. Если объем раствора йода, израсходованного на титрование, меньше 3 см³, то к 100 см³ приготовленного реактива прибавляют метабисульфит калия или натрия из расчета 200 мг на каждый кубический сантиметр разницы между объемом в 3 см³ и израсходованным раствором йода. Если количество раствора йода, израсходованное на титрование, больше 4 см³, то к 100 см³ реактива прибавляют раствор основного фуксина в объеме рассчитываемом по формуле

$$V = 27 \cdot V_1 - 100,$$

где V_1 – объем 0,1 м раствора йода, израсходованный на титрование 3 см³ реактива; 27 – количество раствора реактива Шиффа, эквивалентное 1 мл одномолярного раствора йода.

Приготовленный реактив применяют не ранее, чем через 1 сут. Реактив должен быть бесцветным, допускается слегка желтоватая окраска. Не допускается применение для осветления раствора активированного угля.

Реактив хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой в холодильнике.

Проведение анализа

В пробирку отбирают 5 см³ пробы сточной воды, если надо, предварительно упаренной или разбавленной так, чтобы хва-

тило 1 см³ калия марганцовокислого на окисление, разбавляют дистиллированной водой до 10 см³, прибавляют 0,5 см³ серной кислоты и 1 см³ калия марганцовокислого, закрывают пробирку пробкой, содержимое перемешивают и греют на кипящей водяной бане 5 мин. После охлаждения содержимое пробирки количественно переносят в мерную колбу на 50 см³, добавляют по каплям при перемешивании натрий сернистокислый до обесцвечивания, доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое переносят в колбу Вюрца, помещают туда кусочки пемзы и при нагревании отгоняют 20 см³ жидкости в мерные колбочки на 25 см³, содержащие 5 см³ дистиллированной воды. Конец алонжа при этом помещают под воду. Скорость отгона – 1–2 см³/мин.

К отгону прибавляют 1 см³ реактива Шиффа, закрывают колбу пробкой, содержимое перемешивают и через 1 ч измеряют оптическую плотность. Параллельно проводят холостой опыт. Для холостого опыта используют дистиллированную воду.

Измерение оптической плотности проводят на фотометре с зеленым светофильтром. Длина волны – 540 нм в кюветах с толщиной слоя 20 мм.

Построение градуировочного графика. В ряд пробирок вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 см³ рабочего стандартного раствора ДЭГа, что соответствует содержанию 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0; 18,0; 20,0 мг диэтиленгликоля в пробе, разбавляют до 10 см³ дистиллированной водой, прибавляют 0,5 см³ серной кислоты, 1 см³ калия марганцовокислого, закрывают пробками, перемешивают содержимое и греют на кипящей водяной бане 5 мин. Время засекают по секундомеру, пробирки помещают в баню так, чтобы они не касались дна и стенок бани. После охлаждения содержимое пробирок переносят в мерные колбы на 50 см³, добавляют по каплям при перемешивании натрий сернистокислый до обесцвечивания и доводят дистиллированной водой до метки.

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации диэтиленгликоля, откладывая на оси абсцисс концентрацию раствора в миллиграммах в объеме пробы, а на оси ординат оптическую плотность.

Вычисление результатов измерений. Содержание диэтиленгликоля в миллиграммах на кубический дециметр находят по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где a – концентрация диэтиленгликоля в объеме пробы, най-

денная по калибровочной кривой, мг; V – объем пробы, взятый для определения, см³.

Нормы точности измерений. Относительная ошибка результатов измерения при принятой вероятности $P = 0,95$ составляет $\pm 8,7$ %.

9.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА

Моноэтаноламин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) – вязкая гигроскопичная жидкость, смешивающаяся с водой и спиртами, является типичным представителем первичных аминспиртов. Используется в газовой промышленности для очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода как легко регенерируемый поглотитель кислых газов. В сточные воды попадает с установки десорбции моноэтанолamina и с насосов перекачки его рабочих растворов, а также с водой от промывки фильтров.

Отбор проб. Пробы воды, предназначенные для анализа, проводят в чистую стеклянную или полиэтиленовую посуду. Отобранные пробы консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты до pH 3.

Сущность метода. Метод измерения содержания моноэтанолamina в воде основан на реакции конденсации между моноэтанолamiном и *n*-нитрофенилдиазонием с образованием окрашенного аминоказосоединения и последующим колориметрированием раствора. Степень окраски (от желтого до красного тонов) зависит от концентрации моноэтанолamina.

Настоящая методика устанавливает метод выполнения измерений содержания моноэтанолamina в сточных водах в диапазоне содержаний от 1 мг/дм³ и выше.

Мешающие влияния. Реакции конденсации мешают ароматические амины, аминокислоты, а также аммиак в количестве 2 мг/дм³. Ароматические амины и аминокислоты в сточных водах газовых промыслов отсутствуют. Мешающее влияние аммиака устраняют предварительной отгонкой его из воды.

Для извлечения аммиака до концентраций, не мешающих определению моноэтанолamina, отгоняют 40 % объема пробы. Таким образом определяют моноэтаноламин и амины в пробе при их совместном присутствии. Моноэтаноламин определяют в кубовой жидкости, аммиак в дистилляте и их количество относят ко всему объему пробы. При небольших количествах исходной пробы, а также при высоких концентрациях в них

моноэтаноламина предварительно перед отгонкой производят разбавление до необходимого объема и концентрации.

Реактивы. Паранитроанилин, 1 г/дм³ раствора в 1 н растворе соляной кислоты. 0,1 г *n*-нитроанилина растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в небольшом количестве 1 н раствора соляной кислоты и доводят раствор соляной кислотой той же концентрации до метки. Раствор хранят в холодном месте.

Натрий азотистокислый, 5 г/дм³. 0,5 г нитрита натрия растворяют в 95,5 см³ дистиллированной воды. Раствор употребляют свежеприготовленным.

Кислота соляная, 1 н, 0,01 н.

Приготовление 1 н раствора соляной кислоты. Содержимое одного фиксаля соляной кислоты или 3,1 см³ (3,65 г) концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

Приготовление 0,01 н раствора соляной кислоты. 0,365 г концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и полученный 0,1 н раствор соляной кислоты разбавляют в мерной колбе в 10 раз.

Натр едкий, 200 г/дм³. 20 г едкого натра растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Приготовленный раствор перед анализом охлаждают.

Калий фосфорнокислый, однозамещенный.

Натрий тетраборнокислый, 10-водный.

Приготовление буферного раствора. 4,68 г КН₂РO₄ и 1,6 г Na₂B₄O₇ · 10H₂O растворяют в 80 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см³, добавляют 6,35 см³ 20%-ного раствора NaOH и доводят дистиллированной водой до метки.

*Приготовление раствора *n*-нитрофенилдиазония.* К 10 см³ предварительно охлажденного 0,1%-ного раствора паранитроанилина добавляют 1 см³ охлажденного раствора нитрата натрия и перемешивают. Через 2 мин раствор пригоден к употреблению. Готовят его непосредственно перед анализом или хранят в течение 3–4 ч в темном месте на льду.

Моноэтаноламин – основной стандартный раствор. 0,5 см³ моноэтаноламина растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³ и доводят водой до метки. 1 см³ полученного раствора содержит 1 мг моноэтаноламина.

Приготовление рабочего стандартного раствора моноэтаноламина. 1 см³ основного стандартного раствора моноэтаноламина помещают в колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки, 1 см³ полученного раствора содержит 0,01 мг моноэтаноламина. Приготовленный раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH = 3. Раствор применяют свежеприготовленным и охлажденным.

Количественное определение. В мерную колбу вместимостью 25 см³ берут такую аликвотную часть анализируемой воды, чтобы содержание моноэтаноламина не превышало 30 мкг. Объем пробы доводят до 2 см³ 0,01 н раствором соляной кислоты, добавляют 4 см³ буферного раствора, 0,5 см³ *n*-нитрофенилдиазония, перемешивают и выдерживают 15 мин. Раствор окрашивается в желто-зеленый цвет. Затем прибавляют 1 см³ охлажденного 20%-ного раствора NaOH, и содержимое вновь перемешивают. Сразу появляется розовато-желтое окрашивание во всех пробах, кроме холостой. Через 15 мин измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя 10 мм при длине волны 510 нм по отношению к холостой пробе.

Содержание моноэтаноламина (в мг) в объеме пробы находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы или пробирки вместимостью 25 см³ вносят 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 см³ рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01; 0,012 мг/см³ моноэтаноламина. Объем в каждой колбе доводят до 2 см³ 0,01 н раствором соляной кислоты и далее поступают как при проведении анализа.

По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от содержания моноэтаноламина, откладывая на оси абсцисс концентрацию моноэтаноламина в миллиграммах в объеме пробы, а по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Обработка результатов

Содержание моноэтаноламина (в мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где *a* – количество моноэтаноламина в объеме пробы; *V* – объем пробы, взятой для анализа.

Относительная ошибка результатов измерений при принятой вероятности $P = 0,95$ составляет $\pm 5,6$ %.

Условия выполнения измерений. При выполнении методики измерения содержания моноэтаноламина в сточных водах необходимо соблюдать следующие условия:

температура воздуха 20 ± 5 °С;

относительная влажность воздуха и атмосферное давление не регламентируются.

9.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (СПАВ)

СПАВ представляют собой обширную группу соединений, различных по своей структуре, относящихся к разным химическим классам.

СПАВ находят широкое применение в нефтегазовой промышленности: для увеличения нефтегазоотдачи, для очистки стенок скважины от загрязнений перед цементированием, для увеличения коррозионной стойкости подземного оборудования и др.

Большая часть применяемых в настоящее время в нефтегазовой промышленности СПАВ-анионактивные вещества, которые в водном растворе ионизируются с образованием отрицательно заряженных органических ионов, и неионогенные СПАВ – вещества, которые в водном растворе не образуют ионов.

Из анионактивных СПАВ широкое применение нашли соли сернокислых эфиров (сульфаты) и соли сульфокислот (сульфанаты).

В качестве неионогенных СПАВ используются добавки типа оксиэтилированных фенолов, хорошо зарекомендовавшие себя в условиях вод повышенной минерализации.

Они широко используются в промышленности и быту в качестве основных компонентов синтетических моющих и чистящих средств, других препаратов. Из-за несовершенства методов очистки или при сбросе неочищенных вод СПАВ попадают в природные воды и оказывают неблагоприятное влияние на их органолептические показатели. Свойство СПАВ – пенообразование – способствует концентрации (накоплению) в пене самих СПАВ, а также других загрязняющих веществ. При этом ухудшается аэрация воды в водоемах, вследствие чего замедляются процессы самоочищения.

Предельно допустимые концентрации различных СПАВ в воде водных объектов, составляют $0,1\text{--}0,5$ мг/дм³.

Для определения анионактивных СПАВ в водах применяют экстракционно-фотометрический метод с метиленовой синей.

Отбор проб. Глубинные пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”. Из водоемов пробы отбирают с помощью батометра или другого устройства, исключающего попадание в пробу поверхностной пленки и пены.

Пробы переводят в стеклянные емкости вместимостью 0,5–1 дм³. В связи с биохимической неустойчивостью анионных СПАВ анализ рекомендуется проводить в день отбора пробы. Если это невозможно, пробу консервируют прибавлением 2–4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды и хранят при температуре 3–5 °С 2–3 сут.

Перед отбором аликвоты пробу подогревают до комнатной температуры и интенсивно перемешивают 2–3 мин.

Сущность метода. Метод основан на способности анионактивных СПАВ образовывать с метиленовой синей окрашенные комплексные ассоциаты, экстрагируемые хлороформом с их последующим колориметрированием. Сама метиленовая синяя в хлороформе не растворяется.

Мешающие влияния. Определению мешают хлориды, нитраты, роданиды, белки, влияние которых устраняют в ходе анализа. Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, способные восстанавливать метиленовую синюю, окисляют добавлением 10 см³ буферного раствора и 2 см³ пероксида водорода (200 г/дм³).

Катионные СПАВ при содержании более 0,02 мг/дм³ отделяют пропусканием пробы через колонку с катионитом.

При значительной мутности воды пробу центрифугируют или фильтруют, сорбированные на фильтре и на взвешенных частицах СПАВ смывают горячим этиловым спиртом ($t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Метод очень чувствителен. Загрязненную метиленовой синей посуду промывают разбавленной азотной кислотой (1:4), затем тщательно ополаскивают водой. Для уплотнения краника делительной воронки не допускается применение какой-либо смазки.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота азотная HNO₃, раствор 1:4. Один объем кислоты (плотность – 1,39 г/см³) добавляют к четырем объемам воды.

Кислота серная H₂SO₄ (плотность – 1,84 г/см³).

Метиленовая синяя, нейтральный раствор. 0,35 г метиленовой синей растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят объем до метки. Раствор готовят за 24 часа до анализа, срок хранения 2 недели.

Метиленовая синяя, кислый раствор. 0,35 г метиленовой синей растворяют в воде (~0,5 дм³) в мерной колбе вместимостью 1 дм³, добавляют 6,5 см³ H₂SO₄ (плотность – 1,84 г/см³), доводят объем раствора до метки, готовят за 24 ч до применения.

Натрия гидроксид NaOH, раствор ~2 н. 8 г NaOH растворяют в воде в мерном цилиндре, после охлаждения объем доводят до 100 см³.

Фосфатный буферный раствор Na₂HPO₄ (безводный), раствор 10 г/дм³. 10 г соли растворяют в воде в мерной колбе, добавляют раствор NaOH до pH = 10, доводят до 1 дм³ и перемешивают.

В случае отсутствия фосфата натрия в качестве буферного раствора можно использовать щелочной раствор.

Щелочной раствор. 24 г NaHCO₃ и 27 г Na₂CO₃ (безводного) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят объем водой до метки.

Хлороформ.

Стандартный раствор СПАВ (сульфанола, некаль и др.), 0,1 мг/см³. Растворяют 0,100 г СПАВ в воде, прибавляют 1 см³ хлороформа и доводят раствор в мерной колбе водой до 1 дм³. Раствор устойчив в течение месяца при температуре 3–5 °С.

Рабочий стандартный раствор, 0,001 мг/см³. 5 см³ стандартного раствора разбавляют водой до 500 см³ в мерной колбе. Раствор неустойчив, его готовят непосредственно перед анализом.

Проведение анализа

Ориентировочный объем воды для анализа СПАВ в зависимости от предполагаемого содержания в воде следующий:

Содержание СПАВ				
в воде, мг/дм ³	< 0,8	0,8–2	2–4	4–6
V пробы, см ³	250 упари-	100	50	25
	вают до 100			

Аликвоту исследуемой воды переносят в делительную воронку (I) объемом 200–250 см³ и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Прибавляют 10 см³ буферного раствора (pH = 10), 5 см³ нейтрального раствора метиленовой синей и 15 см³ хлороформа. Осторожно взбалтывают в течение 1 мин, дают постоять 1 мин для расслоения жидкости. Сливают слой хлороформа в делительную воронку (II), в которую предварительно наливают 110 см³ дистиллированной воды и 5 см³ кислого раствора метиленовой синей.

Оставшийся надхлороформенный слой жидкости в делительной воронке (I) последовательно экстрагируют хлороформом еще трижды: два раза по 10 см³ и один раз 5 см³, собирая хлороформные экстракты в делительную воронку (II).

Содержимое делительной воронки (II) взбалтывают 1 мин. После расслоения жидкости нижний хлороформенный слой сливают через маленькую воронку, в которую предварительно помещают тампон ваты, пропитанный хлороформом, в мерную колбу вместимостью 50 см³. Всего в мерной колбе должно быть собрано около 40 см³ хлороформенного экстракта. Доливают содержимое колбы до метки хлороформом и перемешивают.

Параллельно проводят холостой опыт со 100 см³ дистиллированной воды и выполняют все описанные операции.

Окрашенные хлороформенные экстракты колориметрируют в кювете с толщиной слоя 20 мм при $\lambda = 670$ нм (красный светофильтр).

После колориметрирования хлороформенные экстракты собирают на регенерацию (Приложение).

Построение калибровочного графика. В колбы вместимостью 200–250 см³ пипетками вносят 0; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30 см³ рабочего стандартного раствора СПАВ (0,001 мг/см³), разбавляют водой до ~100 см³. При этом содержание СПАВ в пробах, соответственно, 0; 0,002; 0,005; 0,01; ...; 0,03 мг/см³. Для каждой пробы выполняют все операции, описанные в “Проведении анализа”.

Строят калибровочный график: ось абсцисс – массовая концентрация СПАВ в пробе, мг/см³; ось ординат – соответствующее показание оптической плотности с учетом оптической плотности “холостой” пробы.

Обработка результатов

Массовую концентрацию анионактивных СПАВ X (мг/дм³) определяют по формуле:

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация СПАВ в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/см³; V – объем исследуемой пробы воды, см³.

Допустимые расхождения между повторными определениями при концентрации 0,1 мг/дм³ составляют 15 %.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа $V = 50$ см³; оп-

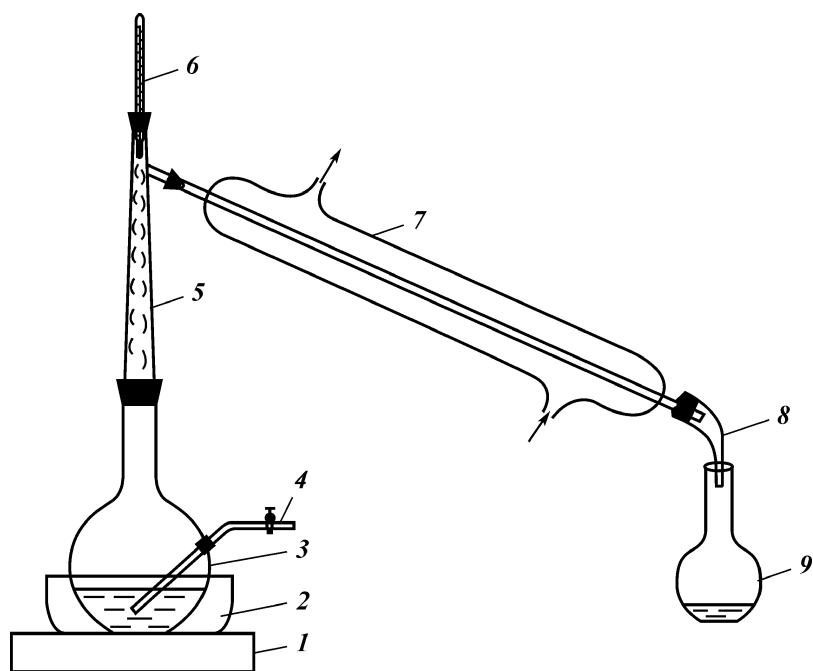


Рис. 9.1. Схема установки для регенерации хлороформа:
 1 – электроплитка; 2 – водяная баня; 3 – перегонная колба; 4 – капилляр; 5 – дефлегматор; 6 – термометр; 7 – холодильник с водяным охлаждением; 8 – аллонж; 9 – колба-приемник

тическая плотность хлороформного экстракта пробы – 0,250; оптическая плотность “холостой пробы” – 0,085; массовая концентрация СПАВ в пробе, соответствующая оптической плотности $(0,250 - 0,085 = 0,165)$ – 0,22 мг/см³.

$$X = 0,22 \cdot 1000 / 50 = 4,4 \text{ мг/дм}^3.$$

Регенерация хлороформа. Собранные после колориметрирования экстракты промывают, встряхивая в делительной воронке с равным объемом дистиллированной воды. После расслоения отделяют хлороформный слой, фильтруют его через вату, помещают в перегонную колбу и отгоняют на установке, изображенной на рис. 9.1. Отбирают фракцию, перегоняющуюся при температуре 60,5–62 °С.

9.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Настоящая методика предназначена для определения содержания ингибиторов коррозии “Секангаз-9Б”, “Виско-904 НИК”, “Сепакорр 5478 АМ”, “Додиген-4482-1” (в дальнейшем ингибиторы), используемых на Астраханском ГКМ. Методика распространяется на газовый конденсат, углеводороды, пластовую и сточную воду.

Отбор проб. Отбор проб производится на местах, определенных графиком аналитического контроля. Пробы сливаются в емкости, объемом 0,3–0,5 дм³, изготовленные из синтетических материалов.

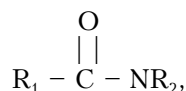
Не рекомендуется долго хранить отобранные пробы. Анализ должен быть выполнен в день отбора пробы.

Сущность метода. Для измерения содержания ингибиторов используют спектрофотометрический метод.

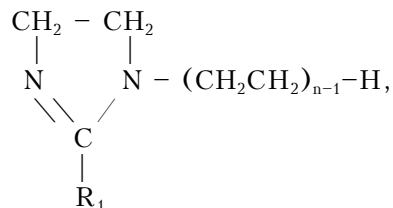
Сущность метода заключается в свойстве ингибиторов образовывать с индикатором метиловым оранжевым окрашенный комплекс. Образование окрашенного комплекса происходит в водной среде с рН = 4,0.

В водной среде метиловый оранжевый представляет собой отрицательно заряженный ион, который по общепринятой терминологии обозначается Ind SO_3^- .

Ингибиторы коррозии, используемые на Астраханском ГКМ, получают в результате синтеза жирных кислот (C_{17} – C_{20}) с аминами. Продуктом реакции синтеза являются амиды, которые можно представить следующей формулой:



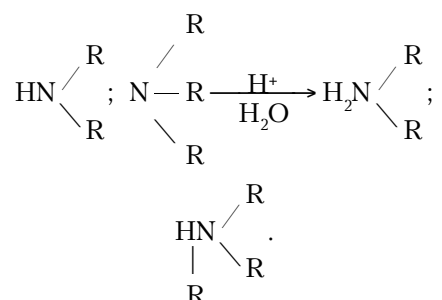
где R_1 – радикал жирной кислоты C_{17} – C_{20} , или имидозолины



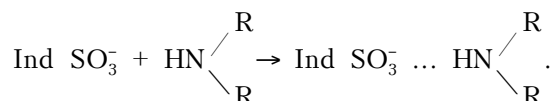
где $n = 1$ или $n = 2$ (для ингибитора “Сепакорр 5478 АМ” $n = 1$); R_1 – радикал жирной кислоты C_{17} – C_{20} .

В водном растворе с рН < 7,0 происходит протонирование.

В общем виде этот процесс выражается следующими формулами:



Между протонированной молекулой ингибитора и ионом метилоранжа образуются ионные ассоциаты (группы) по схеме



Образовавшийся комплекс обладает за счет радикала жирной кислоты $\text{C}_{17}\text{--C}_{20}$ гидрофобными свойствами и хорошо экстрагируется хлороформом. За счет перехода такого комплекса в хлороформ последний окрашивается и имеет максимум поглощения в желтой области спектра при длине волны 420 нм.

Реактивы. Кислота соляная.

Приготовление соляной кислоты для экстракции углеводов. Поместить 3,25 см³ концентрированной соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и довести объем до метки дистиллированной водой.

Приготовление соляной кислоты 1:1. В стакан из термостойкого стекла поместить 100 см³ дистиллированной воды, в которую осторожно прилить 100 см³ концентрированной соляной кислоты при непрерывном перемешивании. После охлаждения смесь перелить в стеклянную тару с притертой пробкой.

Кислота соляная, фиксанал.

Приготовление 0,5 моль/дм³ раствора соляной кислоты. Перенести количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см³ 5 ампул фиксанала соляной кислоты, тщательно обмыть их и довести объем дистиллированной водой до метки.

Приготовление 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты. Перенести количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см³ 1 ампулу фиксанала соляной кислоты, тщательно обмыть ее и довести объем дистиллированной водой до метки.

Приготовление 1 моль/дм³ раствора соляной кислоты. Перенести количественно в мерную колбу вместимостью 100 см³ 1 ампулу фиксаналя соляной кислоты, тщательно обмыть ее и довести объем дистиллированной водой до метки.

Кислота уксусная.

Натрий едкий, раствор 1 моль/дм³.

Растворить 4 г NaOH, взвешенного на технических весах с точностью до 0,01 г, в 60–70 см³ дистиллированной воды при постоянном перемешивании и довести объем дистиллированной водой до 100 см³.

Бромфеноловый синий индикатор. 1 г/дм³ спиртовой раствор.

Спирт этиловый ректификат.

Взвесить 0,1 г бромфенолового синего на технических весах с точностью до 0,01 г, растворить в 100 см³ этилового спирта при постоянном перемешивании.

Натрий уксуснокислый.

Калий хлористый.

Метиловый оранжевый индикатор.

Приготовление раствора СА–1. Растворить 59,2 г натрия уксуснокислого, 100 г калия хлористого, 0,2 г метилового оранжевого, взвешенных на технических весах с точностью до 0,01 г, в 400 см³ дистиллированной воды при постоянном перемешивании (допускается неполное растворение избытка метилового оранжевого), добавить в этот раствор 200 см³ уксусной кислоты и довести раствор дистиллированной водой до объема 1000 см³.

Хлороформ.

Спирт изопропиловый.

Бензин марки А–76 или А–93.

Эфир петролейный.

Приготовление стандартных растворов ингибиторов. Для построения калибровочного графика необходимо приготовить стандартный раствор ингибитора в изопропиловом спирте с концентрацией 500 мг/дм³ товарной формы ингибитора. Так как ингибитор “Секангаз–9Б” поставляется в товарной форме, а ингибиторы “Виско–904 NIK”, “Сепакорр 5478 АМ” и “Додиген 4482–1” поставлялись в виде концентратов, то приготовление растворов для построения калибровочного графика для каждого из ингибиторов будет отличаться.

Приготовление стандартного раствора ингибитора “Секангаз–9Б” для построения калибровочной кривой. Внести в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ навеску ингибитора массой 0,01–0,02 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм³. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_1 изопропилового спирта (в см³), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_1 = \frac{m_1 \cdot 1000}{0,5},$$

где m_1 – масса навески ингибитора “Секангаз–9Б”, г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Приготовление стандартного раствора ингибитора “Виско–904 НИК” для построения калибровочного графика. Ингибитор поставляется в виде концентрата “Виско–904 НИК–С”. Для получения товарной формы ингибитора концентрат необходимо разбавить растворителем. Товарная форма ингибитора должна содержать 44,4 % (масс.) концентрата “Виско–904 НИК–С”. Внести в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ навеску ингибитора концентрата “Виско–904 НИК–С” с массой 0,007–0,015 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм³. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_2 изопропилового спирта (в см³), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_2 = \frac{m_2 \cdot 1000}{0,44 \cdot 0,5},$$

где m_2 – масса навески концентрата ингибитора “Виско–904 НИК–С”, г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Приготовление стандартного раствора ингибитора “Сепакорр 5478 АМ” для построения калибровочного графика. Ингибитор поставляется в виде концентрата “Сепакорр 5478 АМ”, содержание активной части в котором составляет 80 % (масс.).

Товарная форма ингибитора должна содержать 40 % (масс.) активной части.

Внести в стеклянную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ навеску концентрата ингибитора “Сепакорр 5478 АМ” с массой 0,007–0,015 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм³. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_3 изопропилового спирта (в см³), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_3 = \frac{m_3 \cdot 0,8 \cdot 1000}{0,4 \cdot 0,5},$$

где m_3 – масса навески концентрата ингибитора “Сепакорр 5478 АМ”, г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Приготовление стандартного раствора ингибитора “Додиген 4482–1” для построения калибровочной кривой. Ингибитор “Додиген 4482–1” поставляется в виде концентрата, содержание активной части в котором составляет 70 % (масс.). Товарная форма ингибитора должна содержать 40 % (масс.) активной части.

Внести в стеклянную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ навеску концентрата ингибитора “Додиген 4482–1” с массой 0,007–0,015 г и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Добавить при помощи пипетки в колбу изопропиловый спирт таким образом, чтобы содержание товарной формы ингибитора в полученном растворе составляло 500 мг/дм³. Колбу со смесью сразу же закрыть притертой пробкой.

Объем V_4 изопропилового спирта (в см³), который необходимо добавить, можно рассчитать по формуле

$$V_4 = \frac{m_4 \cdot 0,7 \cdot 1000}{0,4 \cdot 0,5},$$

где m_4 – масса навески концентрата ингибитора “Додиген 4482–1”, г.

Поставить колбу со смесью на магнитную мешалку и перемешивать 15–20 мин.

Построение калибровочного графика. Внести в делительную воронку 100 см³ водного раствора соляной кислоты для экстракции.

Добавить в воронку градуированной пипеткой 0,1 см³ стандартного раствора соответствующего ингибитора, количество которого соответствует его концентрации 0,5 мг/дм³.

Внести в делительную воронку 10 см³ раствора СА–1, закрыть пробкой и перемешать, перевернув воронку один раз. Добавить в воронку 20 см³ хлороформа и не перемешивать в

течение 4 мин. Затем провести экстрагирование путем интенсивного встряхивания делительной воронки в течение 4 мин и дать содержимому отстояться до полного разделения слоев не менее 1 мин.

Слить из нижнего слоя в градуированную пробирку 18–19 см³ экстракта. При попадании в экстракт капелек воды необходимо осторожно удалить их фильтровальной бумагой и перелить раствор в сухую пробирку.

Добавить в пробирку с экстрактом 1 см³ изопропилового спирта, закрыть пробкой и перемешать, перевернув пробирку один раз. Раствор должен быть прозрачным.

Произвести измерение оптической плотности или светопропускания на фотоколориметре в кюветах с длиной поглощающего свет слоя 20 и 10 мм на длине волны 420 нм с чувствительностью 2 (возможно использование светофильтра 400 нм). В качестве раствора сравнения используют хлороформ.

Определить содержание ингибитора по калибровочной кривой и записать результат.

Промыть кюветы после анализа хлороформом и высушить.

Примечание. Каждый раз для дозировки стандартного раствора ингибитора в делительную воронку необходимо использовать чистую и высушенную градуированную пипетку. После использования пипетку промыть изопропиловым спиртом и высушить.

Выполнить измерения, внося в делительную воронку с водным раствором соляной кислоты для экстракции объемы стандартного раствора ингибитора в соответствии с данными, приведенными в табл. 9.2, в которой также приведены соответст-

Таблица 9.2

Объемы растворов ингибиторов в изопропиловом спирте и концентрации товарной формы ингибиторов в 100 см³ водного раствора.
Содержание товарной формы ингибитора в изопропиловом спирте 500 мг/дм³

Объем стандартного раствора ингибитора в изопропиловом спирте для добавления в 100 см ³ водного раствора, см ³	Концентрация товарной формы ингибитора в 100 см ³ водного раствора, мг/дм ³	Объем стандартного раствора ингибитора в изопропиловом спирте для добавления в 100 см ³ водного раствора, см ³	Концентрация товарной формы ингибитора в 100 см ³ водного раствора, мг/дм ³
0,10	0,5	1,60	8,0
0,20	1,0	1,80	9,0
0,40	2,0	2,00	10,0
0,60	3,0	2,40	12,0
0,80	4,0	2,80	14,0
1,00	5,0	3,20	16,0
1,20	6,0	3,60	18,0
1,40	7,0	4,0	20,0

вующие концентрации ингибитора. Далее анализ проводить по прописи. В процессе всего цикла анализов раствор ингибитора в изопропиловом спирте рекомендуется перемешивать на магнитной мешалке.

Построить на основании полученных данных калибровочные графики в координатах: оптическая плотность (или светопропускание) – концентрация ингибитора для кювет с длиной поглощающего свет слоя 20 и 10 мм. Для каждого из ингибиторов строятся свои градуировочные графики.

Проведение анализа ингибиторов в водах

Внести в делительную воронку анализируемую пробу воды. Объем вносимой пробы зависит от содержания в ней ингибитора.

Добавить в воронку с пробой до общего объема 100 см³ дистиллированной воды и 4 капли соляной кислоты HCl (1:1).

Внести в делительную воронку 10 см³ раствора СА–1, закрыть крышкой и перемешать, перевернув воронку один раз.

Примечание. Покраснение или пожелтение анализируемого раствора после введения СА–1 свидетельствует об отклонении водородного показателя среды от величины рН = 4,0, соответственно рН < 4,0 или рН > 4,0. В этом случае анализ надо повторить заново в следующей последовательности: внести в делительную воронку анализируемую пробу воды и добавить до общего объема 100 см³ дистиллированной воды. Нейтрализовать раствор в делительной воронке раствором 1 моль/дм³ NaOH (в случае рН < 4,0) или раствором 1 моль/дм³ HCl (в случае рН > 4,0) до рН = 4,0. Величину водородного показателя можно контролировать по индикаторной бумаге. Далее анализ выполняется по прописи.

Добавить в воронку 20 см³ хлороформа и не перемешивать в течение 4 мин. Затем провести экстрагирование путем интенсивного встряхивания делительной воронки в течение 4 мин и дать содержимому отстояться до полного разделения слоев не менее 1 мин.

Слить из нижнего слоя в градуированную пробирку 18–19 см³ экстракта. При попадании в экстракт капелек воды необходимо осторожно удалить их фильтровальной бумагой и перелить раствор в сухую пробирку.

Добавить в пробирку с экстрактом 1 см³ изопропилового спирта, закрыть пробкой и перемешать, перевернув пробирку один раз. Раствор должен быть прозрачным. В случае помутнения содержимое пробирки перенести в ту же делительную воронку с оставшимся водным раствором, экстрагировать в

течение 4 мин, дать отстояться до полного разделения слоев не менее 1 мин. Далее провести анализ.

Произвести измерение оптической плотности или светопропускания на фотоколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 и 10 мм при длине волны 420 нм (возможно использование светофильтра 400 нм). В качестве раствора сравнения используют хлороформ.

Определить содержание ингибитора по калибровочной кривой и записать результат.

Промыть кюветы после анализа хлороформом и высушить.

Время проведения анализа 40 мин.

Проведение анализа ингибиторов в углеводородах

Внести в делительную воронку анализируемую пробу углеводородов. Объем пробы определяется содержанием в ней ингибитора. Добавить в воронку петролейный эфир или бензин до общего объема смеси 100 см³. Бензин предварительно необходимо очистить возгонкой при 180 °С от возможно присутствующих в нем ингибиторов коррозии и тяжелых фракций.

Внести 50 см³ водного раствора соляной кислоты для проведения экстракции в делительную воронку с пробой углеводородов и провести экстрагирование путем энергичного встряхивания смеси в течение 1 мин.

Дать слоям разделиться и слить нижний водный слой в другую делительную воронку.

Внести в первую делительную воронку с пробой углеводородов оставшиеся 50 см³ водного раствора соляной кислоты и провести повторное экстрагирование.

Дать слоям отстояться и слить нижний водный слой во вторую делительную воронку, объединив водные растворы двух экстракций, добавить в воронку 10 см³ раствора СА-1, закрыть пробкой и перемешать, перевернув воронку один раз.

Определить содержание ингибитора по методике определения содержания ингибитора в воде.

Обработка результатов измерений

Концентрация ингибитора (в мг/дм³) в исходной пробе воды или углеводородов определяется по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{V},$$

где a – концентрация ингибитора, определенная по калибровочному графику, мг/дм³; V – объем пробы, взятый на анализ, см³.

Г л а в а 10

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВОДЫ

10.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ЭМИССИОННЫМ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

Пламенно-фотометрический (эмиссионный) метод был впервые предложен Бунзеном и Кирхгофом еще в середине прошлого века. Он основан на измерении интенсивности излучения возбуждаемых в пламени атомов. Дальнейшим развитием пламенно-фотометрического метода стал атомно-абсорбционный анализ. Этот метод, основанный на поглощении характеристического излучения невозбужденными атомами, был предложен в 1955 г. австралийским ученым А. Уолшем, разработавшим оригинальный источник монохроматического цвета – лампу с полым катодом.

Принятие закона “Об обеспечении единства измерений” поставили лаборатории перед необходимостью внедрения современных и общепринятых в мире методов исследования, в частности методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

Представленные в данной главе методы основываются на использовании различных типов спектрометров. При этом в качестве атомизатора используются разные источники излучения.

ПРИНЦИПЫ МЕТОДОВ

При распылении в пламени раствора, содержащего соли металлов, растворитель испаряется, а соли распадаются на атомы и простые молекулы. По прошествии 10^{-3} с возбужденный электрон возвращается в основное состояние, излучая свет с характеристическим спектром. Число возбужденных атомов составляет менее 1 % от общего числа атомов определяемого элемента в пламени. При повышении температуры их количество увеличивается и интенсивность излучения усиливается. Интенсивность излучения зависит от концентрации

элемента в пробе. Это свойство атомов используется в пламенно-фотометрическом методе анализа.

В атомно-абсорбционном методе (AAS) термическая энергия пламени также используется на испарение растворителя и разложение соединений на атомы. Но в отличие от метода пламенной фотометрии, здесь представляют интерес атомы, находящиеся в пламени, в основном, невозбужденном состоянии. Они способны поглощать (абсорбировать) характеристическое излучение, эмиссированное дополнительным источником при возбуждении в нем атомов анализируемого элемента.

В основе метода лежит эффект резонансного поглощения излучения определенной длины волны свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар исследуемого образца. Атомы элемента, находящегося в невозбужденном стабильном состоянии, способны селективно поглощать световую энергию определенной длины волны, переходя из основного состояния в верхнее – возбужденное.

Оптическую плотность поглощающей среды называют абсорбцией. При фиксированной толщине поглощающего слоя и выбранной для этого элемента длине волны проходящего излучения величина абсорбции линейно зависит от концентрации определяемого компонента. Этот факт и лежит в основе атомно-абсорбционного анализа.

Для успешной реализации этого метода для каждого определяемого компонента необходимо иметь источник резонансного излучения, которое избирательно поглощается только этим элементом. В настоящее время в качестве источников резонансного излучения наиболее широко используются лампы с полым катодом, в которых излучают возбужденные атомы именно того элемента, который подлежит определению.

Определяемый компонент находится в исследуемом образце часто в виде соединений. Для эффективного поглощения резонансного излучения его необходимо перевести в элементное состояние. Для этой цели служат атомизаторы, в которых за счет высокой температуры (порядка 2000–3000 °C) образец переводят в атомные пары. На практике обычно используется высокотемпературное пламя (воздух-ацетилен, динитроксид-ацетилен) или электротермический атомизатор типа графитовой печи. Таким образом, увеличение любым путем числа атомов в пламени приводит к увеличению чувствительности определения, как в пламенно-фотометрическом, так и атомно-абсорбционном методах. Увеличение числа атомов в возбужденном состоянии за счет атомов, находящихся в основном

состоянии, приведет к увеличению чувствительности эмиссионного метода и к уменьшению чувствительности абсорбционного и наоборот. Пламенно-фотометрический метод используется, главным образом, для определения щелочных металлов, для возбуждения которых не требуется очень высокая температура пламени. Возможности атомно-абсорбционного метода значительно шире.

В настоящее время в эмиссионном и абсорбционном методах применяют одну и ту же аппаратуру; устройства для испарения пробы, выделения излучения соответствующей длины волны, измерения и записи интенсивности этого излучения. Кроме того, для атомно-абсорбционного метода требуется дополнительный источник света, излучение которого поглощается атомами определяемого элемента.

Распыление проб – общий этап анализа эмиссионным и абсорбционным методами. Способ распыления должен обеспечить введение в пламя воспроизводимого количества раствора. Используют два типа распылителей – со сливом и с обратным потоком. В первом случае раствор распыляют в токе воздуха, направленном перпендикулярно к оси капилляра подающего раствор. При этом большие капли жидкости собираются в конденсационной камере и удаляются посредством механического слива, а мелкие поступают на горелку.

В распылителях с обратным потоком для экономии раствора конденсат собирается и возвращается обратно в пробу. При этом распылитель и горелка составляют одно целое. После распыления пробы растворитель испаряется, а соли разлагаются (атомизируются) на атомы или молекулы, способные поглощать или излучать свет. В качестве испарителя и атомизатора чаще всего применяют пламя. Однако существуют и другие методы атомизации, в частности при анализе твердых проб. Метод испарения твердых веществ с использованием высокотемпературной печи широко применяется в атомной абсорбции. При этом пробу выпаривают досуха на торце угольного электрода, который вводится в цилиндрическую печь, нагретую до 2000–3000 °С. Электрод одновременно нагревают дугой постоянного тока. Одно из преимуществ этого метода – возможность продувки печи инертным газом для предотвращения образования труднолетучих оксидов.

Устройство для выделения линии спектра должно обеспечить отделение линии излучения определяемого элемента от спектральных линий других элементов и фона. Для этой цели используются монохроматоры, полосу пропускания которого можно менять, варьируя широту входной и выходной щелей.

Применение светофильтров в настоящее время ограничено, так как они имеют значительную область пропускания, и следовательно, недостаточную селективную способность.

В настоящее время для измерения эмиссии и абсорбции пламени используют фотоумножители.

Эмиссионным и атомно-абсорбционным способами определяются элементы (металлы), которые являются наиболее трудоемкими для химического определения.

В настоящее время более прогрессивным является метод атомной абсорбции. Однако многие химические лаборатории отрасли оснащены пламенными фотометрами, которые надежно позволяют определять щелочные металлы (калий, натрий), как наиболее эффективные показатели обводнения скважин при разработке месторождений.

Отбор проб. Отбор проб производится согласно “Требованиям к отбору проб”. Пробы отбирают в предварительно вымытую и ополоснутую исследуемой водой посуду. Допустимо использовать, как посуду из белого стекла, так и полиэтиленовые бутылки. Предварительное консервирование при определении щелочных металлов не проводится, поэтому выполнение анализа возможно из пробы, отобранной на общее определение. Пробу подкисляют азотной кислотой до $\text{pH} = 3$. Допускается подкисление соляной кислотой. Если вода мутная, ее фильтруют через плотный фильтр. Сосуд плотно закрывают, доставляют в лабораторию и хранят в темном месте.

Мешающие влияния. Определению мешает высокая концентрация органического вещества, которое образует в высокоминерализованных водах с искомыми микрокомпонентами – металлами комплекс соединения. Для устранения мешающего влияния, пробы подкисляют смесью 50 % азотной и соляной кислот, добавляют 30 % перекиси водорода (примерное количество 2 мг³ на 100 мг³ пробы) и подвергают пробу разложению в микроволновой печи. Допустимо проводить выпаривание пробы на водяной бане до половины исходного объема.

Для удаления взвеси, засоряющей распылитель прибора при проведении определения, пробу перед определением отфильтровывают.

При определении содержания щелочных металлов щелочноземельные элементы создают помехи, которые можно уменьшить добавлением 0,1 моль раствора сульфата алюминия.

При определении стронция большое влияние на чувствительность метода оказывает содержание кальция. Для подавления влияния кальция на интенсивность излучения стронция можно использовать 0,5 моль раствора хлористого аммония.

Таблица 10.1

Приготовление стандартных растворов и эталонных шкал

Элемент, используе- мая соль	Основные стандартные растворы		Эталонная шкала, мг/дм ³ (готовят разбавлением)	
	Навеска соли, г/дм ³	Способ пригото- вления (в мерной колбе на 1 г/дм ³)	Диапазон	Раствори- тель
Натрий	2,4516	Растворить при обы- чных условиях	Индивидуаль- но, в зависи- мости от кон- центрации в воде	Вода
Калий	1,9070	То же	0,5–1,0– 2,0–5,0– 10,0–20,0– 40,0–50,0	Вода
Рубидий	1,4147	Смочить водой и до- бавить HCl до рас- творения, слегка на- греть до удаления	0,05–0,1– 0,2–0,4– 0,6–0,8–1,0	Вода
Литий	5,3233	CO ₂ , затем разба- вить водой до объема 1 дм ³	0,1–0,5– 1,0–2,0– 5,0–10,0	Вода
Стронций	1,9991	То же		Вода
Железо	8,635	Растворяют в 25 см ³ серной кислоты (150 г/дм ³) и дово- дят объем водой до 1 дм ³	0,1–0,25– 0,5–1,0– 2,5–5,0	Вода
Кобальт	0,40	Растворяют в 25 см ³ воды, приливают 5 см ³ соляной кислоты, до- водят до 1 дм ³	0,1–0,25– 0,5–1,0–2,0	Вода
Медь	3,929	Растворяют в 25 см ³ воды, содержащей 1 см ³ серной кисло- ты, доводят до 1 дм ³	0,1–0,2– 0,4–0,5–1,0	0,001 н серная кислота
Никель	4,785	То же	0,1–0,25– 0,5–1,0– 2,5–5,0	”
Свинец	1,600	Растворяют в 25 см ³ воды, содержащей 2 см ³ азотной кисло- ты, доводят до 1 дм ³	0,25–0,5– 1,0–2,0–5,0	0,001 н азотная кислота
Серебро	0,787	Доводят водой до 1 дм ³	0,01–0,05– 0,1–0,25– 0,5–1,0	Вода
Цинк	1,000	Растворяют в соля- ной кислоте (1:1), доводят объем со- ляной кислотой (10 г/дм ³) до 1 дм ³	0,1–0,2– 0,2–0,5	Раствор соляной кислоты (10 г/дм ³)

Если мешающее влияние посторонних ионов достаточно сильное, используют метод стандартных добавок (см. далее).

Реактивы. Для анализа используют реактивы только аналитической квалификации и дистиллированную воду.

Азотная кислота HNO_3 .

Азотная кислота, 0,001 н. Готовят из фиксанала разбавлением.

Соляная кислота HCl .

Соляная кислота, 10 г/дм³. 2,4 см³ соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки.

Серная кислота H_2SO_4 .

Серная кислота, 0,001 н. Готовят из фиксанала разбавлением.

Соли для приготовления эталонных шкал.

Хлористый натрий NaCl .

Хлористый калий KCl .

Хлористый рубидий RbCl .

Литий углекислый Li_2CO_3 .

Стронций углекислый SrCO_3 .

Цинк гранулированный Zn .

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Квасцы железоаммонийные $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Свинец азотнокислый $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Кобальт хлористый $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Серебро азотнокислое AgNO_3 .

Стандартные растворы должны сохраняться в химически инертных сосудах, таких как полиэтиленовые бутылки. Если использовать стеклянную посуду, то при хранении в стандартные растворы могут попасть следы щелочей из стекла. Растворы нужно готовить в мерных колбах 1 дм³, тщательно, с предельной осторожностью, поскольку, чем точнее приготовлен стандартный раствор, тем выше точность анализа.

Для приготовления стандартных растворов удобно использовать государственные стандартные образцы водных растворов (ГСО), предназначенные для градуировки, проверки и аттестации средств измерения в водных средах, а также для контроля показателей точности измерений, выполненных по МВИ.

Рабочие стандартные растворы готовят разбавлением основных стандартных растворов в мерных колбах (табл. 10.1).

Проведение анализа

Подготовка прибора к работе должна производиться строго по инструкции, прилагаемой к прибору. Особое внимание следует обратить на следующие операции:

тщательно устанавливают длину волны аналитической линии;

правильную установку длины волны для каждого индивидуального прибора устанавливают по максимуму абсорбции стандартного раствора (максимум отклонения стрелки измерителя энергии);

соотношение ацетилена и сжатого воздуха устанавливают экспериментально по максимуму абсорбции стандартного раствора;

правильность выбора ширины щели проверяют по максимуму отклонения стрелки микроамперметра;

после каждого измерения обязательно контролируют чистоту горелки и распылительной системы по дистиллированной воде, добиваясь возврата стрелки регистрирующего устройства в нулевое положение;

контролируют качество работы распылителя по скорости и равномерности распыления раствора при двукратном измерении стандартного раствора;

проверяют наличие запирающего слоя воды в сливном шланге;

проверяют стабильность работы прибора повторным измерением нулевой и стопроцентной абсорбции до стабилизации измеряемой величины.

В начале работы нужно откалибровать прибор с помощью серии рабочих стандартных растворов на определение искомого компонента. Нулевые показания прибора устанавливаются по дистиллированной воде, а чувствительность метода регулируется так, чтобы стандарт с наивысшим содержанием элемента соответствовал определенным показаниям регистрирующего прибора (не зашкаливать).

Для обеспечения работы прибора в лаборатории должна быть предусмотрена система подачи сжатого воздуха и горючего газа.

После соответствующей подготовки прибора приступают к анализу проб. Пробу, если необходимо, отфильтровывают и разбавляют или концентрируют в зависимости от выбранной методики. Сначала измеряют стандартные растворы в порядке возрастания содержания определяемого элемента (4–5 стандарт), а затем – анализируемые пробы воды. После каждого

замера пробы (стандартного раствора) промывают горелку, измеряют величину абсорбции “холостой пробы” (дистиллированная вода) до получения стабильного измерения, повторяют 2–4 раза и результат измерения усредняют. Из величины абсорбции измеряемой пробы вычитают величину абсорбции “холостой пробы”.

Стандартные растворы измеряют в течение всего периода работы через каждые 5–10 проб в зависимости от стабильности показаний.

Построение калибровочного графика. Для каждого определяемого элемента строят калибровочный график.

Полученный график иногда воспроизводится изо дня в день, но при условии, что поток газов в горелку установлен без отклонений. Здесь нельзя дать четких рекомендаций, так как работа с каждым индивидуальным прибором имеет свои особенности. В общем случае графики нужно время от времени перепроверять.

Обработка результатов

В случае прямого определения содержание определяемого элемента в пробе находят непосредственно по графику. Если перед анализом объем пробы был изменен разбавлением или концентрированием, то результат X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot n,$$

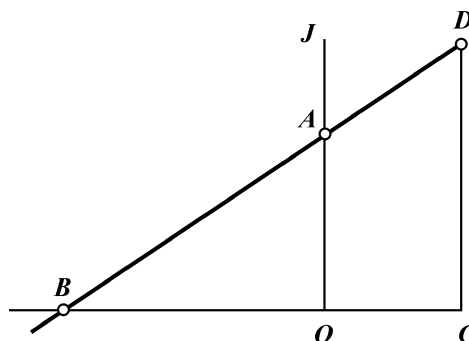
где a – массовая доля элемента, найденная по калибровочному графику; n – разведение.

Пример расчета. Для определения железа пробу исследуемой воды объемом 5 см³ разбавили до объема 20 см³. Величина концентрации железа по графику составила 4 мг/дм³:

$$X = 4 \cdot 20 : 5 = 16 \text{ мг/дм}^3.$$

Способ стандартных добавок. Этот способ рекомендуется применять, если мешающее влияние компонентов, содержащихся в растворе настолько велико, что достоверное определение содержания искомого элемента прямым способом оказывается невозможным. При проведении определения в качестве стандартных шкал используются сами пробы с фиксированными добавками определяемого компонента. Для проведения определения в этих случаях в две мерные колбы одинаковой вместимости отбирают равные аликвотные части исследуемого раствора. В одну колбу добавляют известное количество опре-

Рис. 10.1. Графический расчет концентрации элемента в пробе при работе по методу добавок



деляемого компонента (например, 5 мг/дм^3) и обе пробы доводят водой до равного объема. Затем определяют показание прибора для каждого раствора. Графический способ определения по методу добавок состоит в том, что по оси абсцисс откладывают концентрации, а по оси ординат – отсчеты, полученные регистрирующим устройством (рис. 10.1). Отрезок OA соответствует отсчету для исследуемой пробы, отрезок CD – для пробы с добавкой. Соединив точки A и D прямой линией, продолжают ее до пересечения с осью абсцисс в точке B . Отрезок OB – $x \text{ мг/дм}^3$ соответствует концентрации определяемого компонента в пробе.

Для большой точности можно сделать не один раствор с добавкой, а два с различными добавками (например, 5 и 10 мг/дм^3). Получив отсчеты, вычисления проводят по обоим добавкам, затем берут средний результат.

Пример расчета. При определении лития методом добавок получены следующие значения отсчетов микроамперметра:

Раствор пробы – 7 мА .

Раствор пробы с добавкой 5 мг/дм^3 – 16 мА .

Раствор пробы с добавкой 10 мг/дм^3 – 25 мА .

Отсюда отсчет для раствора пробы, в которую введено $5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Li}$ равен 9 делениям. Отсчет для пробы, в которую введено $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ Li}$ равен 18 делениям.

Содержание лития в пробе по раствору с добавкой 5

$$X = 5 \cdot 7 : 9 = 3,9 \text{ мг/дм}^3;$$

по раствору с добавкой 10

$$X = 10 \cdot 7 : 18 = 3,9 \text{ мг/дм}^3.$$

10.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНОЙ ПЛАЗМОЙ

Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой занимает почетное место в ряду самых эффективных и массовых методов химического анализа. Это высокочувствительный, многоэлементный, производительный, гибкий метод анализа, позволяющий получать воспроизводимые результаты с малой абсолютной погрешностью при определении как микро-, так и макроконцентраций элементов в самых разных по составу объектах. Он позволяет одновременно определять большое число элементов (до 70), обладает низкими пределами обнаружения (10^{-7} – 10^{-4} г/дм³), и широким диапазоном определяемых концентраций (10^{-6} – 10 г/дм³).

Аналитические характеристики метода обеспечиваются источником возбуждения – высокочастотным индукционным разрядом в аргоне при атмосферном давлении, который обладает хорошей временной стабильностью, высокой температурой и обеспечивает эффективную атомизацию и возбуждение поступающего в него анализа.

Источником возбуждения в этом методе является безэлектродный высокочастотный разряд в аргоне, созданный и поддерживаемый в специальной плазменной горелке (плазмотроне), представляющей собой сборку из трех, реже из двух, концентрически расположенных тщательно подогнанных кварцевых трубок. В зазор между ними подается охлаждающий поток газа (аргона или молекулярного газа), по центральной трубке передается транспортирующий поток, который переносит аэрозоль в плазму. Для возбуждения разряда необходима предварительная ионизация газа, для чего обычно используют высоковольтную искру. После того как газ стал электропроводным, возникает разряд, энергия в который подается магнитным полем, который индуцируется током высокой частоты. Описанный разряд называют индукционным. Поток аргона, подаваемый в зазор между трубками, с одной стороны, служит плазмообразующим газом, с другой – отжимает раскаленную плазму от стенок внешней трубки, предохраняя ее от разрушения. Анализируемое вещество в виде аэрозоля подается в потоке аргона по центральной трубке, осушается, диссоциирует и атомизируется. Образовавшиеся атомы переходят в возбужденное состояние и частично ионизируются. Плазменная горелка имеет систему регулировки газовых потоков и ввода пробы (распылитель растворов, генератор гибридов и пр.). В

комплект атомно-эмиссионного спектрометра входят также спектральный прибор (многоканальный квантометр или сканирующий монохроматор), фотоприемники и электронные блоки для усиления и интегрирования сигналов, и, наконец, электронно-вычислительная машина с устройствами для управления спектрометром и обработки информации. В настоящее время на базе индукционной плазмы создаются три спектральных метода анализа: плазма используется как источник возбуждения в атомно-эмиссионной спектрометрии, как атолизатор в атомно-флуоресцентной спектрометрии и как источник ионов в масс-спектрометрии.

В целом метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой (АЭМС и ИнП) предназначен для определения химических элементов, растворенных или суспензированных в жидкости. Он позволяет анализировать как водные, так и органические растворы, хотя анализ органических растворов сложнее, чем водных. При анализе измеряют стационарные сигналы, поэтому при измерениях расходуется несколько миллилитров жидкости, причем объем пробы зависит от числа определяемых элементов. Метод, в принципе, позволяет определять все металлы, хотя определение низких содержаний щелочных элементов (особенно рубидия) затруднительно. Для определения бора, фосфора, азота и серы необходимо использовать вакуумированные спектрометры или создавать в них бескислородную атмосферу (заполнять азотом или аргоном). Из галогенов при обычных условиях определяется только йод. Кислород, водород, как правило, не определяются.

Метод дает возможность определять одновременно большое число элементов. Однако при этом остро встает проблема мешающих влияний – одна из самых сложных в этом виде анализа. Поэтому при работе пользователь должен заранее решить, что для него важнее: определение большого числа элементов в различных по составу объектах или высокая точность анализа.

АЭМС и ИнП – чувствительный метод анализа и пределы обнаружения его низки. Однако при оценке пределов обнаружения необходимо учитывать, что они зависят от характера источника возбуждения (частоты генератора, типа горелки, состава использованных газов), от типа распылителя, от характеристик спектрометра, от использования специальной техники ввода проб, от типа пробы.

Правильность анализа при корректной пробоподготовке в значительной степени определяется качеством использованных

градуировочных растворов. При этом с небольшой погрешностью (порядка 10 %) можно использовать простые градуировки, например, водные растворы определяемых элементов. Достижение погрешностей менее 10 % требует значительных усилий. Подготовительные операции (приготовление шкал и пр.) аналогично работе на атомно-абсорбционном спектрометре.

10.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

Ионометрические определения проводят в водах различного генетического типа, прозрачных цветных, мутных с минерализацией до 1000 мг/дм³.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб” в стеклянную или полиэтиленовую посуду.

Сущность метода. Метод основан на возникновении концентрационного электрического потенциала на границе между селективным электродом и раствором, содержащим определяемый ион. Для нахождения потенциала с помощью прибора – иономера измеряют электродвижущую силу (эдс), возникающую между селективным электродом и электродом сравнения, помещенными в анализируемый раствор. Электродная функция описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 - 2,3 RT / (F \cdot \lg a),$$

где E – эдс анализируемого раствора; E_0 – эдс раствора с активностью определяемого иона, равной 1; $2,3 RT / F$ – крутизна и чувствительность функции; a – активность определяемого иона.

Для перехода от активности к концентрации выравнивают коэффициенты активности в измеряемых растворах путем добавления инертного электролита (буферного раствора) с высокой ионной силой.

Пределы линейного диапазона концентраций определяют путем построения калибровочного графика, при этом функцию электрода можно представить, как зависимость от концентрации.

Определение ионов галогенов и калия

Мешающие влияния. Работе электродов мешают примеси конденсата, нефти, технических жидкостей, используемых при разработке месторождения (метанол, ДЭГ, СПАВ, ингибиторы

и др.). В случае образования на электродах органических пленок, мешающих работе, электроды тщательно промывают растворителями, кислотами или щелочами. Затем выдерживают в дистиллированной воде. Функцию электродов восстанавливают путем вымачивания их в специальных растворах:

Элемент.....	F ⁻	J ⁻	Br ⁻	K ⁺
Раствор для вымачивания....	KF	KJ	KBr	KCl

Неорганические ионы, мешающие определению компонентов, приведены в табл. 10.2.

Для увеличения точности метода при высоких содержаниях мешающих компонентов в качестве основы для построения шкалы сравнения используют исследуемую воду. Допустимо применение стандартного метода добавок.

Насыщенный раствор хлористого калия, которым заполняют вспомогательный электрод, может завышать концентрацию определяемых компонентов. Поэтому применяют “солевые мостики”, представляющие собой стеклянную трубочку, вытянутую с одной стороны до размеров капилляра, в другой конец ее вставляют вспомогательный электрод. “Солевой мостик” заполняют 0,1 н раствором KNO₃, который периодически меняют. При определении концентрации калия вспомогательный электрод заполняют насыщенным раствором CaCl₂.

Реактивы. Используют реактивы аналитической квалификации и свежеприготовленную дистиллированную воду.

Калий хлористый KCl, насыщенный раствор. В химический стакан вместимостью 100 см³ наливают треть дистиллированной воды. Небольшими порциями при постоянном помешивании добавляют калий хлористый до полного насыщения.

Кальций хлористый CaCl₂, насыщенный раствор. Готовится так же, как и хлористый калий.

Калий азотнокислый KNO₃, раствор 0,1 н (применяют для регулирования ионной силы при определении йода и брома). Растворяют 1,01 г азотнокислого калия в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки.

Кальций хлористый CaCl₂, раствор 1 м (применяют для ре-

Таблица 10.2

Компонент-ион	Ионы, мешающие определению
Фтор	Алюминий, железо, магний, кальций
Йод	Сульфиды, цианиды, хлориды, бромиды
Бром	Сульфиды, цианиды, хлориды, бромиды
Калий	Натрий (при соотношении 1:200)

гулирования ионной силы при определении иона калия). 11,1 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки.

Буферный раствор для регулирования ионной силы при определении фторидов: хлористый натрий, NaCl; уксусная кислота, CH₃COOH (плотность – 1,05 г/см³); натрий уксуснокислый, CH₃COONa; натрий лимоннокислый, NaOOCС(ОН)××(CH₂COONa)₂ · 5,5H₂O. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 500 см³ воды, добавляют 58 г хлористого натрия, 57 см³ уксусной кислоты, 61 г натрия уксуснокислого, растворенного в небольшом количестве воды, 0,3 г натрия лимоннокислого и доводят объем до 1 дм³. рН приготовленного раствора – 5, ионная сила – 1,75 моль/г. Срок годности буферного раствора 6 мес.

Натрий фтористый NaF, основной стандартный раствор (для определения фторидов), содержащий фториды 1 мг/см³. 2,21 г NaF, предварительно высушенного в течение 2 ч при температуре 105–110 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят до метки водой.

Калий йодистый KI, основной стандартный раствор (для определения йода), содержащий йодиды 1 мг/см³. 1,308 г йодистого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве воды, доводят водой до метки, перемешивают.

Калий бромистый KBr, основной стандартный раствор (для определения брома), содержащий бромиды 1 мг/см³. 1,489 г бромистого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве воды, доводят водой до метки, перемешивают.

Калий хлористый KCl, основной стандартный раствор (для определения калия), содержащий калий 1 мг/см³. 1,907 г KCl, высушенного при $t = 110$ °С в течение 1–2 ч, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и водой до метки.

Подготовка электродов. Новые и длительное время неиспользуемые электроды погружают на 24 ч для вымачивания в стандартные растворы.

Буферные и контрольные растворы, применяемые для проверки электродов, при многократном применении могут изменять значения концентраций.

Электрод сравнения в перерыве между работами хранят в дистиллированной воде. Измерительные электроды хранят в сухом состоянии закрытыми предохранительным колпачком.

Проведение анализа

Для проведения измерения закрепляют электроды в специальных держателях. Отбирают в стакан 45 см³ исследуемой воды, добавляют 5 см³ соответствующего определяемому элементу раствора для регулирования ионной силы (табл. 10.3), перемешивают.

Погружают электроды в исследуемый раствор, через 3 мин записывают показания прибора. После каждого определения электроды тщательно промывают дистиллированной водой, капли влаги удаляют фильтровальной бумагой.

Построение калибровочных графиков. Калибровочная шкала для фтора: в мерные колбы вместимостью 1 дм³ пипетками вносят 0; 0,1; 0,2; ...; 1,0 см³ основного стандартного раствора, доводят дистиллированной водой до 1 дм³, что соответствует массовой концентрации фтора 0,0; 0,1; 0,2; ...; 1,0 мг/дм³.

Калибровочная шкала для йода: в мерные колбы вместимостью 1 дм³ пипетками вносят 0; 0,5; 1,0; ...; 20,0 см³ основного стандартного раствора, что соответствует массовой концентрации йода 0,0; 0,5; 1,0; ...; 20,0 мг/дм³.

Калибровочная шкала для брома: в мерные колбы вместимостью 1 дм³ пипетками вносят 0; 1,0; 2,0; ...; 100,0 см³ основного стандартного раствора, что соответствует массовой концентрации брома 0,0; 1,0; 2,0; ...; 100,0 мг/дм³.

Калибровочная шкала для калия: в мерные колбы вместимостью 1 дм³ пипетками вносят 0; 0,5; 1,0; ...; 100,0 см³ основного стандартного раствора, что соответствует массовой концентрации калия 0,0; 0,5; 1,0; ...; 100,0 мг/дм³.

Далее поступают как в проведении анализа (45 см³ стандартного раствора и 5 см³ соответствующего раствора для регулирования ионной силы).

Для достижения большей объективности замеры стандартных растворов производят дважды: первый раз – в порядке убывания концентраций измеряемого компонента, второй – в

Таблица 10.3

Растворы для регулирования ионной силы

Определяемый элемент	Раствор для регулирования ионной силы	Объем пробы, см ³	Объем раствора для регулирования ионной силы, см ³
Фтор	Ацетатный буферный раствор натрия	25	25
Йод	0,1 н KNO ₃	45	5
Бром	0,1 н KNO ₃	45	5
Калий	CaCl ₂ или NaCl, 1 н	45	5

порядке возрастания. Для активизации электродов и получения быстрой воспроизводимости результатов при замерах в порядке убывания компонентов электроды после каждого замера отмывают дистиллированной водой и обсушивают фильтровальной бумагой. Для замера стандартных растворов при последовательном увеличении концентраций, отмывание водой после каждого замера не производится, достаточно лишь обсушить электроды фильтровальной бумагой.

После проведения замеров строят калибровочные графики. По оси абсцисс откладывают концентрацию измеряемого компонента в стандартных растворах, мг/дм^3 , по оси ординат – величину потенциала, мВ.

Поскольку характеристики селективных электродов изменяются со временем, перед работой необходимо каждый раз заново строить калибровочный график.

По графику определяют концентрацию ионов в исследуемой пробе.

Обработка результатов

Содержание искоемых элементов X (мг/дм^3) определяют по формуле

$$X = a \cdot b,$$

где a – массовая концентрация элемента, найденная по калибровочному графику, мг/дм^3 ; b – разведение.

Чувствительность метода определяется нижним пределом чувствительности прибора, применяемого для определения, типом электродов. Крутизна функции должна быть не менее 25 мВ на единицу концентрации определяемого компонента.

Пример. При определении калия к 45 см^3 разбавленной пробы ($b = 2$) добавлено 5 см^3 буферного раствора CaCl_2 ; показание прибора – 38 мВ; по калибровочному графику данному значению соответствует массовая концентрация калия – 5 мг/дм^3 .

$$X = 5 \cdot 2 = 10 \text{ мг/дм}^3.$$

Определение сульфидной серы (H_2S , HS^- , S^{2-}) с сульфид-селективным электродом

Представленный метод является надежным, экспрессным определением измерения содержания сульфидной серы в природных и сточных водах.

Отбор проб. В момент отбора пробы разбавляют антиокислительным буфером в соотношении 1:1. Смесь хранят в плотнозакрытой емкости при температуре 3–4 °С не более недели.

Диапазон измерения содержания сульфид-иона 0,003–320 мг/дм³ при величине рН 13–14 единиц.

Реактивы. Гидроокись натрия.

Аскорбиновая кислота.

Приготовление буфера антиокислителя. В мерной колбе на 1 дм³ растворяют 80 г NaOH и 72 г аскорбиновой кислоты. После охлаждения объем доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в полиэтиленовой емкости в холодильнике не дольше месяца.

Натрий сульфид, кристаллогидрат.

Приготовление исходного раствора сульфида с концентрацией 10⁻¹ моль/дм³. Навеску 24,00 г Na₂S · 9H₂O переносят в мерную колбу на 1 дм³, добавляют 40 г NaOH и 36 г аскорбиновой кислоты, растворяют в дистиллированной воде, охлаждают и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Хранят в полиэтиленовой емкости в холодильнике не дольше месяца.

Приготовление градуировочных растворов сульфида с концентрацией 10⁻²–10⁻³–10⁻⁴–10⁻⁵–10⁻⁶–10⁻⁷ моль/дм³. Эти растворы готовятся последовательным разбавлением в 10 раз исходного стандартного раствора в день анализа. Для этого в мерную колбу на 100 см³ вносят 10 см³ на порядок более концентрированного раствора, добавляют 50 см³ буфера – антиокислителя и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают. Из полученного раствора готовят следующий, и т.д.

Проведение анализа

В стаканчик на 100 см³ помещают разбавленную в 2 раза антиокислительным буфером пробу и проводят замер концентрации сульфидов. Содержание сульфидов в пробе будет равно удвоенному замеренному значению. Окончательный результат равен среднему из двух параллельных определений.

Построение градуировочного графика. Градуировку с сульфид-селективным электродом проводят, начиная с раствора с наименьшей концентрацией сульфида 10⁻⁷ моль/дм³ и далее в соответствии с методикой.

10.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОД МЕТОДОМ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

Метод проточно-инжекционного анализа применяется на Уренгойском газоконденсатном месторождении для всех типов вод, выносимых эксплуатационными газовыми, газоконденсатными и нефтяными скважинами.

Измерительная система проточно-инжекционного анализатора состоит из анализатора, детектора и персонального компьютера, от которого система управляется посредством специальной программы, представляющей следующие возможности: автоматический забор проб, программирование количества инъекций одного образца и временных циклов, градуировку прибора, обработку результатов, хранение и передачу данных. Анализатор является двухканальной системой, снабженной двумя перистальтическими насосами, 8 каналов в каждом. Двухканальный инжекционный клапан снабжен байпасными спиралями, что обеспечивает непрерывность потока носителя и заборного потокообразца в момент поворота ротора клапана. Время, в течение которого инжектор остается в положении заполнения и инъецирования, можно программировать, а также можно устанавливать инжекционные объемы. Детектор – фотометрический измерительный блок, с которого аналитические сигналы поступают для обработки в компьютер. Система ПИА, характеризуется очень коротким временем отклика. Аналитические сигналы получаются за несколько секунд, что дает высокую производительность анализа. Объемы образца и расходы реагентов на анализ имеют порядок микролитров. Прибор внесен в Госреестр и Государственная поверка его осуществляется 1 раз в год.

Сущность метода заключается в том, что жидкий образец инъецируется в непрерывный движущийся поток жидкостеносителя и перемещается этим потоком по направлению к детектору. На пути к детектору образец смешивается с носителем и растворами реагентов и подвергается дисперсии (разбавлению).

Порядок смешения и дозировку пробы и реагентов с высокой точностью обеспечивают устройства анализатора и кемифолда. Образовавшийся окрашенный раствор потоком поступает в спектрофотометрический детектор анализатора и проходит через микроювету.

Дисперсией образца можно управлять и адаптировать ее для конкретного типа анализа путем выбора объема инъеци-

руемого образца, скорости потока, длины реакционной спирали и внутреннего диаметра трубок.

Химическая реакция происходит в потокораспределительном блоке (кемифолде) при смешивании образца с потоками реагентов. Условия анализа поддерживаются одинаковыми, как для образцов, так и для стандартных растворов, приготовленных из государственных стандартных образцов (ГСО). Таким образом, концентрация образца определяется по отношению к соответствующим стандартным растворам с известным содержанием компонента, которые инжестируются таким же способом, как и образец.

Условия анализа поддерживаются одинаковыми как для образцов, так и для стандартов. Таким образом, концентрацию образца можно определить по отношению к соответствующим стандартам, которые инжестируются таким же способом, как и образец. Аналитические сигналы, преобразованные детектором, поступают на экран монитора ПК, от которого система ПИА управляется посредством специальной программы. Результаты анализа выдаются на экран монитора ПК визуальнo в графическом и цифровом значении.

Для выполнения измерений пригодны прозрачные неокрашенные воды, поскольку измерение выполняется спектрофотометрическим методом, и фоновая окраска воды может привести к искажению результатов анализа. Исходя из этого, перед выполнением измерений необходимо провести операции по подготовке проб к анализу, которые включают в себя:

- отделение углеводородного слоя;
- фильтрация;
- измерение плотности и водородного показателя;
- проведение качественной реакции на присутствие в пробе ионов железа, при необходимости – проведение устранения мешающего влияния железа;
- устранение мешающего влияния окраски воды;
- доведение рН среды пробы до необходимого значения;
- разбавление (при необходимости) пробы, после проведения всех необходимых операций по устранению мешающего влияния других компонентов;
- дегазация пробы.

Отбор проб

Отбор и хранение проб осуществляется в соответствии с требованиями СТП 05751745-32–96 п. 2 “Вода пластовая продуктивных горизонтов Уренгойского месторождения. Методы определения компонентного состава”.

Представляем две методики определения ионов основного компонентного состава воды проточно-инжекционным анализом – методику определения хлорности и общей жесткости.

Определение содержания хлоридов

Сущность метода. Проточно-инжекционный метод определения массовой концентрации хлор-ионов основан на фотометрировании окрашенного в красный цвет раствора, образовавшегося при взаимодействии хлор-иона с реагентом R_1 состава: роданистая ртуть, метанол (этанол), азотная кислота и водный нитрат железа. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации хлор-ионов.

Максимум светопоглощения соответствует длине волны $\lambda = 450$ нм.

Измерение массовой концентрации хлоридов выполняют проточно-инжекционным методом на анализаторе Fia Star 5012 фирмы Soc Trade.

Мешающие влияния. Определению хлоридов в пробе мешает присутствие железа в концентрации более 10 мг/дм³. Качественное определение выполняют, если pH анализируемой пробы менее 6. К небольшому объему анализируемой воды (~10 см³) добавить несколько капель концентрированного аммиака до pH ~8 (измерение pH индикаторной бумагой). При наличии железа появляется желтое или зеленое окрашивание пробы. Железо осаждают концентрированным аммиаком, добавляя его по каплям, оставляют примерно на 30 мин для выпадения осадка и отфильтровывают через фильтр, смоченный дистиллированной водой.

Если вода, предназначенная для анализа хлоридов, после фильтрации имеет окраску, мешающую определению, то ее обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия. Для этого к 200 см³ пробы добавляют 6 см³ суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости. Затем пробу фильтруют через беззольный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Оставшийся объем воды подвергают анализу.

Измерение хлоридов выполняют при $5 < \text{pH} < 9$. В случае отклонения pH среды пробы от указанных величин проводят следующие операции:

если pH среды пробы менее 5, то ее нейтрализуют добавлением 0,1 н NaHCO₃;

если pH среды более 9, то пробу подкисляют 0,1 н раствором HNO₃.

Эти операции проводят с использованием магнитной мешалки для перемешивания пробы и иономера (любого типа) для измерения рН пробы. При нейтрализации и подкисления пробы рН доводят ~ до 7 ед. рН в строго фиксируемом объеме пробы и учитывают количество добавляемых реактивов для расчета коэффициента разбавления пробы. В случае, если количество добавляемых NaHCO_3 или HNO_3 незначительно (несколько капель), коэффициент разбавления пробы не рассчитывается, так как погрешность, вносимая в результат измерения за счет разбавления пробы, в данном случае будет незначительна.

После проведения всего комплекса операций по устранению мешающего влияния других компонентов пробу, при необходимости, можно разбавить, но не более, чем в 10 раз.

Далее, пробы дегазируют и приступают непосредственно к выполнению измерений.

Реактивы. Ртуть роданистая.

Железо (III) азотнокислое, 9-ти водное.

Натрий хлористый ГОСТ 4233–77.

Кислота азотная конц. ГОСТ 4461–77.

Спирт метиловый ГОСТ 6995–77 (или этиловый ректифицированный ГОСТ 5962–67).

Аммиак водный 25 % раствор ГОСТ 3760–72.

Алюмокалиевые квасцы (алюминий-калий сернокислый) ГОСТ 4329–77.

Приготовление гидроокиси алюминия. 125 г алюмокалиевых квасцов $[\text{Al K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, нагревают до 60 °С и постепенно прибавляют 55 см³ концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды.

Натрий двууглекислый (NaHCO_3), стандарт-титр, 0,1 н.

Кислота азотная, стандарт-титр, 0,1 н.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации “хч” или “чда”.

Приготовление градуировочных растворов. Растворы готовят на базе Государственных Стандартных образцов (ГСО). Используются ГСО с содержанием хлорид-ионов 100, 500 и 1000 мг/дм³. При их отсутствии готовят основной стандартный раствор с содержанием хлорид-ионов 1 мг/см³ по ГОСТ 4212–76 “Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа”.

Построение градуировочного графика для определения со-

держания хлорид-иона в диапазоне 10–1000 мг/дм³ проводят по 7-ми точкам: 10, 50, 100, 250, 500, 750 и 1000 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают пипеткой 10 см³ раствора ГСО с содержанием хлорид-иона 1 мг/см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 10 мг/дм³ хлорид-иона.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией хлорид-иона 50 мг/дм³ используют ГСО с содержанием компонента 100 мг/дм³, который разбавляют 1:1 дистиллированной водой.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией 100 мг/дм³ используют ГСО с данной концентрацией.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией 250 мг/дм³ используют ГСО с содержанием хлорид-иона 500 мг/дм³ и разбавляют в 2 раза дистиллированной водой.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией хлорид-иона 500 мг/дм³ используют ГСО с данной концентрацией.

Для приготовления градуировочного раствора с концентрацией хлорид-иона 750 мг/дм³ берут 75 см³ ГСО с содержанием компонента 1 мг/см³, помещают в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Для приготовления градуировочного раствора с содержанием хлорид-иона 1000 мг/дм³ используют ГСО с данной концентрацией.

Перед применением стандартные растворы фильтруют и дегазируют.

Хранят растворы в склянках с притертой пробкой.

При хранении растворов перед их использованием следует следить, чтобы в них не было помутнения, хлопьев, осадка. В противном случае раствор заменяют свежеприготовленным.

Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: приготовление вспомогательных растворов и подготовку прибора к работе.

Реактивы. Реагент R-1. В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 0,31 г роданистой ртути, 75 см³ метилового (или этилового) спирта, перемешивают в течение 5 мин, затем добавляют 350 см³ дистиллированной воды, 1,7 см³ концентрированной азотной кислоты и 15,5 г железа (III) азотнокислого 9-водного. Раствор перемешивают, используя электромешалку, до полного растворения реактивов и доводят объем до метки

дистиллированной водой. Раствор дегазируют, хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения 2 недели.

Из-за плохой растворимости роданистой ртути готовят раствор за сутки до применения.

Раствор носителя С-1.

Дегазированная дистиллированная вода.

Подготовка прибора. Подготовку установки к работе и монтаж кемифолда проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

Установить на базовом модуле анализатора потокораспределительный блок “кемифолд” 1 типа для общих фотометрических реакций. Подсоединить насосные шланги необходимого диаметра к флаконам с реактивами и носителями, а также к кемифолду подсоединить инжектор в соответствии с метками на трубках инжектора. Входную трубку от ячейки детектора присоединить к выходу кемифолда.

Установка на детекторе светофильтра с длиной волны 450 нм. Для определения массовой концентрации хлоридов в спектрофотометрический детектор анализатора устанавливается светофильтр. Поглощение раствора регистрируется на длине волны 450 нм, если в комплекте нет фильтра с соответствующим значением, подбирается фильтр с величиной длины волны ближайшей по значению к данному.

Проверка потоковой схемы. После соединения всех частей системы можно приступать к проверке потоковой схемы. Для этой проверки используют воду.

Прижимными винтами насоса отрегулируйте прижим трубок. Прижим трубок должен быть минимальным, обеспечивающим равномерный поток. Трубки нужно располагать так, чтобы в каждом держателе были трубки с минимально различающимися диаметрами. В системе не должно быть утечки.

Прокачайте воду через систему в течение 2–3 мин и следите за движением потоков. Остановите насосы. Установите растворы носителей и реагентов в соответствии с методикой.

Запуск на компьютере программы Super Flow Duo, с использованием руководства к программе для разработки метода по работе с программным обеспечением.

Выполнение измерений. При проведении измерений массовой концентрации хлорид-ионов выполняют следующие операции.

Трубку, подающую пробу в инжекционное устройство, помещают в сосуд с пробой и, спустя 5 с, дождавшись полного заполнения инжекционной петли, начинают определение, нажав клавишу F₂ “Инжекция”. Далее процедура измерения

совершается автоматически. Через 30 с после начала измерений результат выдается на экран монитора. В соответствии с предусмотренными параметрами в меню “контроль/хранение образцов” выполняются 3 последовательных определения с точностью до тысячных долей мг/дм³ содержания хлоридов в пробе, автоматически рассчитывается среднее значение содержания компонента.

Когда все образцы проанализированы, результаты измерений отпечатываются на принтере блока управления.

Выполнение калибровки. Необходимым условием определения массовой концентрации хлорид-ионов в пробах воды является построение калибровочного графика в соответствии с заложенными в программу при обучении метода значениями стандартных растворов.

В меню выбора метода (“Select method”) выбирается имя “Chloride”, присвоенное методу при создании. При работе с методом, для которого определены стандарты, программа всегда начинает работу с калибровки. После утвердительного ответа на вопрос о необходимости проведения калибровки, выполняется полная калибровка. Когда все стандарты проанализированы, программа рассчитывает и выводит на дисплей калибровочный график, используя заданное уравнение регрессии. Используя функциональные клавиши ПК, при удовлетворительном построении калибровочного графика, его можно принять и распечатать на принтере.

Калибровку проверяют 1 раз в 2 недели. Ежедневно, перед началом работы, проводят контроль точности измерений по 1–2 аттестованным смесям, приготовленных на основе ГСО 6687-93-6689–93.

При получении неудовлетворительных результатов контроля точности – выполнение полной калибровки.

Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений массовой концентрации хлоридов в водах производится автоматически системой Fia Star 5012. Проводится 3 последовательных измерения и за результат анализа принимается среднее арифметическое значение 3-х измерений. Значения результатов измерений выдаются на экран монитора вместе с величиной погрешности измерений.

Если расхождения между результатами параллельных определений превышают нормативные значения, программа автоматически выдает предупреждающий сигнал.

Определение общей жесткости методом проточно-инжекционного анализа

Определение проводят при массовой концентрации солей жесткости от 0,2 до 25,0 ммоль/дм³.

Если массовая концентрация общей жесткости в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация общей жесткости соответствовала регламентируемому диапазону.

Проточно-инжекционный метод определения массовой концентрации общей жесткости основан на фотометрировании окрашенного в светло-сиреневый цвет раствора, образовавшегося при взаимодействии ионов кальция и магния с динатриевой солью ЭДТА в присутствии индикатора гидронафтола голубого.

Максимум светопоглощения соответствует длине волны $\lambda = 660$ нм.

Изменение общей жесткости выполняют проточно-инжекционным методом на анализаторе Fia Star 5012 фирмы Soc Treda.

Мешающие влияния. Определение общей жесткости в пробе мешает присутствие железа в концентрации более 10 мг/дм³. Качественное определение выполняют, если рН анализируемой пробы менее 6. К небольшому объему анализируемой воды (~10 см³) добавить несколько капель концентрированного аммиака до рН ~8 (измерение рН индикаторной бумагой). При наличии железа появляется желтое или зеленое окрашивание пробы. Железо осаждают концентрированным аммиаком, добавляя его по каплям, оставляют примерно на 30 мин для выпадения осадка и отфильтровывают через фильтр, смоченный дистиллированной водой.

Если вода, предназначенная для анализа общей жесткости, после фильтрации имеет окраску, мешающую определению, то ее обесцвечивают добавлением гидроокиси алюминия. Для этого к 2000 см³ пробы добавляют 6 см³ суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости. Затем пробу фильтруют через беззольный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Оставшийся объем воды подвергают анализу.

После проведения всего комплекса операций по устранению мешающего влияния других компонентов, пробу при необходимости, можно разбавить, но не более, чем в 10 раз.

Далее, пробы дегазируют и приступают непосредственно к выполнению измерений.

Реактивы. Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чда или хч.

Аммоний хлористый.

Аммиак водный, 25 % раствор.

Кальций углекислый.

Кислота соляная.

Трилон Б – этилендиамин – N, N, N, N, – тетрауксусной кислоты магниевый комплекс, динатриевая соль, 5 водный (ЭДТА).

Гидронафтол голубой (индикатор).

Алюмокалиевые квасцы (алюминий-калий сернокислый).

Магний сернокислый 7 водный.

Приготовление вспомогательных растворов

Приготовление реагента R-1. В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 0,3552 г ЭДТА, 0,18 г гидронафтола голубого и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор дегазируют, хранят в склянке с притертой пробкой из темного стекла. Срок хранения 1 нед.

Раствор носителя C-1. 20 г хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде, добавляют 180 см³ 25%-ного раствора аммиака и доводят объем до 1 дм³ в мерной колбе дистиллированной водой.

Раствор дегазируют и хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде во избежание потерь аммиака. Срок хранения 1 мес.

Перед применением с помощью иономера контролируют pH раствора и, при необходимости, доводят pH до 10,0–10,2 концентрированным раствором аммиака при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Приготовление гидроокиси алюминия. 125 г алюмокалиевых квасцов $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 1 дм³ дистиллированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивания в течение 1 ч осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлориды.

Качественную реакцию на хлор проводят на часовом стекле с раствором сернокислого бария или азотнокислого серебра.

Приготовление градуировочных растворов. Градуировочные смеси готовят на базе Государственных Стандартных образцов (ГСО). Используются ГСО с содержанием ионов кальция (ГСО 5221–90) и магния (ГСО 5225–90) по 1 мг/см³. При

их отсутствии готовят основные стандартные растворы с содержанием компонентов по 1 мг/см³ по ГОСТ 4212–76 “Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа”.

Готовят исходный стандартный раствор, состоящий из 3-х частей ГСО кальция и 1 части ГСО магния.

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ поместить пипеткой 4 см³ исходного стандартного раствора, добавить ~700 см³ дистиллированной воды, 2–3 капли концентрированного раствора аммиака, проверить pH раствора индикаторной бумагой, смоченной дистиллированной водой. pH раствора должно быть ~6–8. Довести объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³. Полученный раствор содержит 0,232 ммоль/дм³ ионов общей жесткости.

Аналогично готовятся остальные стандартные растворы: внести в мерную колбу необходимый рассчитанный объем исходного стандартного раствора, добавить дистиллированной воды 50–70 % от необходимого количества, довести pH раствора концентрированным раствором аммиака до ~6–8, довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Построение градуировочного графика для определения общей жесткости в диапазоне 0,232–17,390 ммоль/дм³ проводят по 7-ми точкам: 0,232; 0,579; 1,159; 3,478; 5,797; 11,595 и 17,390 ммоль/дм³.

Объемы исходного стандартного раствора и мерных колб, необходимые для приготовления градуировочных стандартных растворов, а также содержание общей жесткости в аттестованных смесях, представлены в табл. 10.4.

Таблица 10.4

Содержание общей жесткости в аттестованных смесях

Но- мер п/п	Содержание общей жестко- сти в смеси, ммоль/дм ³	Объемы, см ³		Относительная погрешность ат- тестованных зна- чений при до- верительной ве- роятности 0,95, %
		исходного стандартного раствора	мерной колбы для пригото- вления	
1	0,232	4	1000	3,0
2	0,579	10	1000	3,0
3	1,159	2	100	3,0
4	3,478	6	100	3,0
5	5,797	10	100	3,0
6	11,595	20	100	3,0
7	17,390	30	100	3,0

Перед применением стандартные растворы фильтруют и дегазируют.

Хранят растворы в склянках с притертой пробкой.

Срок хранения растворов с содержанием общей жесткости $5,797\text{--}17,390$ ммоль/дм³ – один месяц, менее концентрированные растворы используют свежеприготовленными.

При хранении растворов перед их использованием следует следить, чтобы в них не было помутнения, хлопьев, осадка. В противном случае раствор заменяют свежеприготовленным.

Температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С.

Атмосферное давление $(84\text{--}106)$ кПа.

Относительная влажность (80 ± 5) %.

Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

Напряжение в сети (220 ± 10) В.

Построение калибровочного графика

Необходимым условием определения общей жесткости в пробах воды является построение калибровочного графика в соответствии с заложенными в программу при обучении метода значениями стандартных растворов.

При работе с методом, для которого определены стандарты, программа всегда начинает работу с калибровки. После утвердительного ответа на вопрос о необходимости проведения калибровки выполняется полная калибровка. Когда все стандарты проанализированы, программа рассчитывает и выводит на дисплей калибровочный график, используя заданное уравнение регрессии. Используя функциональные клавиши ПК, при удовлетворительном построении калибровочного графика, его можно принять и распечатать на принтере.

Калибровку проверяют 1 раз в неделю. Ежедневно, перед началом работы, проводят контроль точности измерений по 1–2 аттестованным смесям, приготовленных на основе ГСО 5221–90 и 5225–90.

При получении неудовлетворительных результатов контроля точности проводится выполнение полной калибровки по стандартным растворам в диапазоне измерений $0,232\text{--}17,390$ ммоль/дм³.

10.5. ТЕСТОВЫЕ НАБОРЫ¹ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭКСПРЕССНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ СОСТАВА ВОД

В основе предлагаемых экспрессных методик лежат классические методы (титриметрия и колориметрия), хорошо известные в практике химического анализа. Разработаны укомплектованные наборы химических реактивов, облегчающие проведение мобильных количественных химических определений воды (анализы 3 и 4 степеней точности) в полевых условиях, что позволяет избежать сложностей, связанных с транспортировкой и хранением проб.

Многочисленные отдельные реактивы в наборах объединены в небольшое число жидких концентратов и порошковых смесей. Дозировка реагентов выполняется в несколько стандартных приемов, что упрощает процесс проведения анализа и повышает его надежность. Расход реагентов минимален.

Дозировка жидких реагентов осуществляется отсчетом капель из капельной склянки или, при более крупных объемах, при помощи шприца. Порошковые реагенты дозируются ложками, вделанными в навинчивающиеся колпачки склянок.

Колориметрические методы снабжены специальными шкалами, выполненными в виде пластиковых карт или компараторов, представляющих собой вращающиеся диски с цветными пленками, смонтированными в диск компаратора.

Для проведения титриметрических анализов в наборах имеются точные дозиметры капель, соответствующие пробирки и стаканы, что позволяет быстро проводить определения. Концентрация искомого вещества определяется по количеству капель реагента, пошедшего на титрование. Объем капель строго фиксирован. Для более чувствительных и точных определений используются специальные титрующие пипетки.

10.6. ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОФОТОМЕТРА SQ-118

Современная фотометрия в сочетании с соответствующей химической технологией обеспечивает экономичную реализацию широкого спектра анализов воды.

¹ Основной разработчик методик – фирма MERCK. Методики стандартизованы и имеют сертификаты об утверждении средств измерений.

Ориентированная на практическое изучение аналитическая система “Spectroquant” позволяет каждому пользователю выполнять высокочувствительный и точный анализ при рациональном соотношении “затраты – результаты”. Центральным модулем аналитической системы “Spectroquant” является универсальный стандартный фотометр SQ-118, в котором жестко запрограммированы все специфические для методов параметры. Принцип измерения, как в любом фотометре, основан на реакции окрашивания исследуемой воды, в которую вступает специфический реагент с анализируемым компонентом. Интенсивность окрашивания измеряется на спектрофотометре и служит мерой концентрации измеряемого компонента. Фотометр SQ-118 разработан с особым учетом требований удобства анализа для пользователя. Это достигнуто за счет использования новейшей микропроцессорной технологии в сочетании с высококачественными электронными и оптическими узлами. Спектрофотометр автоматизирован таким образом, что настраивается на работу для детектирования соответствующего компонента путем нажатия кодового числа. Процесс проведения реакции и процедура измерения весьма просты. Результат нажатием кнопки выводится на цифровую индикацию. Прибор укомплектован всеми необходимыми реактивами для определения искомого компонента.

Использование готовых смесей реагентов, специально разработанных для проведения анализов, обеспечивает значительное сокращение времени анализа и его упрощение. Испытательные наборы “Spectroquant” для фотометрии содержит все реагенты, необходимые для проведения анализа.

10.7. ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОД МЕТОДОМ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

Сущность метода. Метод основан на использовании прибора RQ-флекс фирмы MERCK, который является уникальным переносным прибором, основанным на принципе рефлектometрии, и используется для анализа целой гаммы компонентов состава воды. В соответствии с принципом рефлектometрии (ремиссионная фотометрия) прибор измеряет интенсивность света, отраженного от пластиковой полоски с импергированным реактивом. Как в обычной фотометрии, разница в интенсивности падающего и отраженного света преобразуется в числовую величину. Основные достоинства прибора – карманный формат, хорошая точность измерения, простота и экс-

прессность анализа, что позволяет использовать прибор при проведении полевых количественных измерений. Для проведения измерений достаточно нескольких капель исследуемой жидкости, чтобы смочить измерительные полоски. Размеры прибора 19 × 8 × 2 см. Масса – 275 г.

Прибор RQ-флекс является частью системы Reflectoquant, которая состоит из следующих узлов: сам прибор, измерительные полоски, калибровочные полоски.

Для получения результата измерительные полоски погружаются в исследуемую жидкость, в результате реакции полоска изменяет цвет. Измерительная полоска вносится в измерительную камеру (носитель). Результат измерения высвечивается на дисплее и автоматически откладывается в памяти прибора (в мг/дм³).

Метод применим для природных вод с низкой минерализацией.

10.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДЫ АНАЛИЗАТОРОМ “КАПЕЛЬ”

“Капель” – система капиллярного электрофореза, “К-103 Р” предназначен для количественного и качественного определения состава проб веществ в водных и водно-органических растворах, природных водах, промышленных сточных водах, почвах.

Преимущества метода:
компактность прибора;
компьютерная обработка данных;
точность определения концентрации (до четвертого знака);
высокая пропускная способность;
минимальное количество пробы (0,25 см³);
возможность определения концентрации веществ без предварительного разбавления;
отсутствие мешающих влияний других веществ.

Реализует чрезвычайно эффективный метод разделения и анализа смесей – капиллярный электрофорез. Методики сертифицированы Госстандартом (П-125/98) и Минприроды (ПНДФ 14.1:2.157–99) для питьевой, природной и сточной воды. Продолжительность анализа, включая подготовку пробы, – 15 мин, расход реактивов – 0,01 мл.

Рекомендован, как эффективный метод количественного определения гидрохимических компонентов, опробованный НИЛ ООС и ПС УНИПР ООО “Ямбурггаздобыча” для решения во-

просов по контролю загрязнения окружающей среды и рекомендуемый для внедрения при решении сходных задач. Разработчик – НПФ “Люмэкс”, г. Санкт-Петербург.

Приводим список компонентов, определяемых с помощью системы капиллярного электрофореза “Капель” в жидких средах и диапазон возможного измерения концентраций, выраженный в мг/дм³ (табл. 10.5).

Кондиционирование колонки. Колонку устанавливают в хроматограф в соответствии с требованиями к монтажу и эксплуатации, затем кондиционируют ее, продувая газом-носителем – гелием, не присоединяя к детектору, при температуре 105 °С и расходе гелия 30 мл/мин в течение 5 ч. Затем колонку охлаждают и подключают к детектору.

Кондиционирование колонки необходимо периодически проводить после проведения серии анализов (порядка 60–80 проб) ВМР, в течение 3–4 ч. Температура кондиционирования колонки 105 °С, с расходом газа-носителя 30 мл/мин.

Монтаж, наладку и вывод хроматографа на рабочий режим производят согласно инструкции по монтажу и эксплуатации прибора.

Реактивы. Ацетон технический по ГОСТ 2603–79.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709–72.

Таблица 10.5

Список компонентов, определяемый при помощи системы капиллярного электрофореза “Капель”

Определяемый компонент	Символ	Диапазон при- менения, мг/дм ³	Регламентиру- ющий документ
Хлориды	Cl ⁻	0,5–50	ПНДФ 14.1:2:4.157–99
Нитриты	NO ₂ ⁻	0,5–50	То же
Нитраты	NO ₃ ⁻	0,5–50	”
Фосфаты	PO ₄ ³⁻	0,5–50	”
Сульфаты	SO ₄ ²⁻	0,5–50	”
Фториды	F ⁻	0,25–25	”
Цезий	Cs ⁺	0,5–5	М-01-31–99
Калий	K ⁺	0,5–50	То же
Натрий	Na ⁺	0,5–50	”
Аммоний	NH ₄ ⁺	0,5–50	”
Литий	Li ⁺	0,01–5	”
Магний	Mg ²⁺	0,5–50	”
Кальций	Ca ²⁺	0,5–50	”
Стронций	Sr ²⁺	0,25–10	”
Барий	Ba ²⁺	0,05–10	”

Метанол ГОСТ 2222–78, стандартные образцы (СОП).
Диэтиленгликоль ГОСТ 10136–77.
Полисорб-1, фракция с частицами размером 0,16–0,25 мм.
Полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 1500–2000.

Гелий газообразный ТУ 51-340–80.

При проведении анализа чередуются впуски анализируемой смеси и эталонного раствора, приготовленных весовым методом. Навеску для приготовления эталонного раствора отвешивают, исходя из предполагаемой концентрации анализируемой пробы.

Хроматограф выводят на рабочий режим, проверяют стабильность нулевой линии при максимальной чувствительности регистрирующего прибора.

Пробу водометанольного раствора объемом 1 мкл шприцом МШ-1 или ему аналогичным вводят в испаритель хроматографа. Переключение масштабов регистрации (чувствительности) в зависимости от концентрации определяемого компонента производят после полного выхода пика метанола (возврата пера КСП-4 на нулевую линию). После выхода пика воды записывают нулевую линию в течение 5 мин.

Операцию, описанную выше, повторяют 2 раза для вычисления среднего арифметического значения. Далее, останавливают диаграммную ленту и приступают к обсчету полученных хроматограмм.

10.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография – метод физического разделения и анализа смесей, основанных на различном распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюентом). В основе методов разделения лежат фазовые равновесия.

Методы, предложенные для определения содержания метанола и диэтиленгликоля в растворе, основаны на использовании детектора по теплопроводности в изотермическом режиме хроматографирования пробы. Хроматографическое разделение углеводородных жидкостей и воды происходит по температурам кипения в трубках, заполненных сорбентом (колоночная хроматография).

Таблица 10.6

Условия проведения хроматографического анализа на содержание метанола и диэтиленгликоля

Параметр	Метанол	Диэтиленгликоль
Длина колонки, м	2	2
Внутренний диаметр, мм	3	3
Температура термостата, °C	85	
Температура термостата, °C	120	270
Температура испарителя, °C	110	270
Ток детектора, мА	150	
Газ-носитель	Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	24–30	24–30
Скорость диаграммной ленты, мм/час	240	240
Объем пробы, см ³	0,001	0,001

Методика предназначена для определения содержаний метанола и диэтиленгликоля в природной воде, в водных растворах, выносимых эксплуатационными скважинами, на установках комплексной подготовки газа, в промышленных сточных водах, а также в конденсате и нефти в диапазоне концентраций от 0,5 до 100 % масс.

В отличие от химических методов хроматография позволяет проводить определение искомых компонентов в случае, если состав органического растворителя не известен или при одновременном содержании метанола и ДЭГа, например, в сточных водах.

Методика позволяет установить оперативный экспресс-контроль за содержанием органических техногенных примесей (метанол, ДЭГ).

Отбор проб. Пробы воды, подлежащие проверке на содержание метанола и диэтиленгликоля, отбираются в сухие, чистые склянки вместимостью 0,5 дм³ с герметичными закручивающимися крышками. Пробы, подлежащие анализу, хранят в холодильнике, не допуская замораживания. Перед непосредственным вводом пробы в испаритель хроматографа анализируемый раствор отфильтровывают через фильтр “белая” лента для избежания засорения хроматографической колонки при пропускании через нее пробы.

Выполнение измерений. Для выполнения измерений используют газовый хроматограф ЛХМ–80 или другой с детектором ионизации пламени. Анализ проводят в изотермическом режиме (табл. 10.6).

Условия выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

Температура окружающего воздуха	(20±5) °C
Относительная влажность.....	(80±5) %
Атмосферное давление	(84–106) кПа
Частота переменного тока.....	(50±1) Гц
Напряжение в сети.....	(220±10) В

Условия выполнения измерений (температура, влажность, исключение попадания прямых солнечных лучей и т.п.) должны соответствовать указанным в эксплуатационной документации на используемые средства измерений.

Подготовка к выполнению измерений

Подготовка хроматографических колонок. Хроматографические колонки очищают от загрязнения путем промывания смесью органических растворителей из ацетона, петролейного эфира и этилового спирта, взятых в равных объемах. Колонки заливают смесью и оставляют на 2–3 ч, затем раствор сливают. Колонки промывают дистиллированной водой, продувают сушат в токе сухого чистого воздуха в течение 1–1,5 ч, после чего выдерживают в сушильном шкафу при 150–200 °C в течение 2-х ч. Охлажденные колонки продувают сухим, чистым воздухом в течение 3-х ч.

Подготовка насадки и заполнение колонки. Пористый полимерный сорбент полисорб-1 в объеме, превышающем на 10–12 % расчетный объем колонки, помещают в фарфоровую чашку вместимостью 200 см³. Жидкую фазу ПЭГ-2000 или 1500 в количестве 25 % от массы твердого носителя растворяют в 30–40 см³ ацетона до полного растворения на водяной бане при 35 °C. Затем этим раствором пропитывают полисорб-1. Содержимое тщательно перемешивают, после чего ставят фарфоровую чашку на песочную баню и при температуре 60–65 °C ацетон выпаривают при постоянном помешивании массы до полного исчезновения запаха.

Колонку заполняют любым способом, обеспечивающим ее однородную набивку. Для заполнения колонки один конец ее закрывают стекловолокном или уплотняющей сеткой и заполняют насадкой небольшими порциями при легком постукивании (вибрации), подключая к выходу колонки вакуумный насос. Когда колонка заполнится полностью, постепенно выравнивают давление с атмосферным, после чего другой конец колонки также закрывают стекловолокном или уплотняющей сеткой.

При определении ДЭГа во избежание необратимой адсорбции на стенки колонки наносится полиэтиленгликоль (молекулярный вес 13000–15000), 2%-ный раствор полиэтиленгликоля в хлороформе заливают в чистую сухую колонку и выдерживают в течение 12 ч, затем раствор сливают. Колонку устанавливают в термостат хроматографа и продувают гелием при температуре 120 °С 8–12 ч, затем заполняют полисорбом-1 с помощью вакуум-насоса. Для удобства заполнения сорбент и колонку охлаждают в холодильнике 1–2 ч.

Вычисление результатов измерения

Определение содержания искомого компонента (метанол, ДЭГ) X , выраженное в мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$X = S_x / S_{\text{эт}} \cdot d_{\text{эт}} / d_x \cdot C_{\text{эт}},$$

где S_x – площадь пика анализируемой пробы, мм²; $S_{\text{эт}}$ – площадь пика эталона, мм²; d_x – объем анализируемой пробы, см³; $d_{\text{эт}}$ – объем пробы эталона, см³; $C_{\text{эт}}$ – концентрация эталона, мг/дм³.

Площадь пиков компонентов вычисляют по формуле:

$$S_{\text{эт}} = h \cdot a \cdot M,$$

где h – высота пика, мм; a – ширина пика, измеренная на середине высоты пика, мм; M – масштаб регистратора хроматографа.

За результат измерения принимается среднее арифметическое двух измерений, если расхождение между ними не превышает значений, указанных в руководстве к проведению анализа.

Для повышения точности анализа допустимо использовать метод добавок, а также готовые аттестованные смеси определяемых компонентов в воде.

10.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА¹ ЖИДКОСТЕЙ

Под составом подземных вод обычно подразумевается состав растворенных в них солей (минеральный состав). Иногда понятие состава трактуется шире и включает в себя состав органической, газовой, бактериальной и других составляющих. Что

¹ Раздел составлен по материалам Е.Я. Гаврилова, А.Д. Есикова, В.Г. Козлова, Г.И. Теплинского.

же касается самих молекул воды, то их состав обычно не рассматривается.

В конечном итоге наши представления о формировании подземных вод сводятся к формированию их химического состава. Эти понятия часто считаются синонимами. Вместе с тем, формирование химического состава подземных вод не равнозначно формированию самих подземных вод.

Изучать саму воду (формирование воды) можно только путем изучения изменений изотопного состава ее элементных частей – водорода и кислорода.

Изотопами называются атомы одного и того же элемента, отличающиеся массовыми числами, следовательно, явление изотопии обусловлено различным содержанием нейтронов в ядре при одинаковом числе протонов. Поведение молекул в химических и физических процессах связано с их энергетическим состоянием, которое выражается через колебательные частоты. Последние, в свою очередь, зависят от массы, поэтому различные изотопные молекулы будут вести себя по-разному, что приводит к изменению их соотношений в начальных и конечных продуктах взаимодействия.

В большинстве случаев в процессе разделения участвуют не отдельные атомы, а многоатомные молекулы и разница в массах относительно невелика. Однако даже небольшие различия приводят к ощутимому разделению изотопов, которое можно уверенно зафиксировать с помощью специальных приборов – масс-спектрометров.

Данные по изотопному составу воды выражают в виде величин δD и $\delta^{18}O$, где $\delta = \left(\frac{R_{\text{образца}}}{R_{\text{стандарта}}} - 1 \right) \cdot 1000, \text{‰}$.

Здесь R образца представляет собой D/H или $^{18}O/^{16}O$ в образце, а R стандарта – соответствующее отношение в стандарте. Измеряются не абсолютные величины отношений изотопов, а лишь относительные отклонения от изотопного состава стандартного вещества и выражаются эти отклонения в процентах (%) или промиллях (‰). Используется также коэффициент фракционирования или коэффициент разделения изотопов между фазами или химическими соединениями (вещество A и вещество B): $\alpha_{AB} = R_A/R_B$.

Самым распространенным и удобным является венский стандарт среднеокеанической воды, обозначенный V SMOW ($\delta D = 0$ и $\delta^{18}O = 0$). Использование современной океанической воды в качестве стандарта объясняется высокой однородностью ее изотопного состава. При этом принимается, что в фанерозое

изотопный состав океанической воды существенно не менялся. Можно полагать, что все доступные нам сегодня подземные воды когда-то были поверхностными. Следовательно, необходимо выяснить, какие же процессы приводят к формированию изотопного состава поверхностных вод.

Процессом, определяющим формирование изотопного состава атмосферных осадков, является конденсация водяного пара. Важное значение при этом имеет температура конденсации. Экспериментально установлена корреляция между концентрацией кислорода – 18, дейтерия в осадках и температурой воздуха. Корреляционная зависимость между δD и $\delta^{18}O$ для атмосферных осадков, построенная на основе обобщения большого числа среднегодовых атмосферных осадков, отобранных на глобальной сети метеорологических станций, была впервые установлена Крейгом (рис. 10.2).

Зависимость содержания тяжелых изотопов водорода и кислорода от температуры конденсации пара приводит к глобальным закономерностям распространения δD и $\delta^{18}O$ на поверхности планеты, которые выражаются в том, что концентрация тяжелых изотопов уменьшается с возрастанием широты и абсолютных отметок местности. Кроме того, температурная зависимость приводит к сезонным вариациям дейтерия и кислорода – 18 в атмосферных осадках, достигающих максимума летом и минимума зимой.

Следовательно, пользуясь уравнением Крейга, которое устанавливает связь между среднегодовыми значениями дейтерия и кислорода – 18 в глобальном масштабе, при интерпретации изотопных данных для гидрогеологических построений необхо-

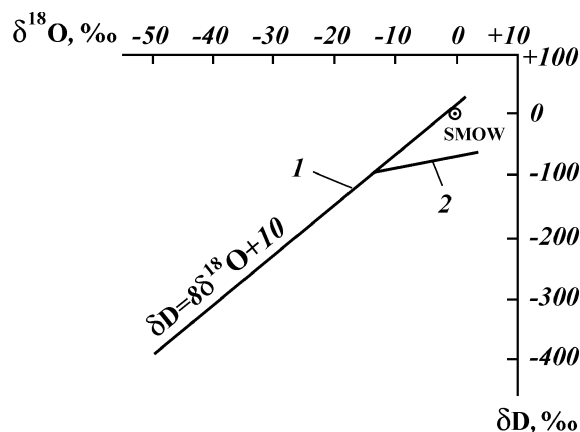


Рис. 10.2. Соотношение значений δD и $\delta^{18}O$ поверхностных вод:
1 — линия Крейга, метеорные воды;
2 — линия возможного расположения значений δD и $\delta^{18}O$ вод замкнутых бассейнов

димо учитывать особенности связи между D и ^{18}O для отдельных регионов.

Изотопный состав неглубоко залегающих подземных вод, питающихся за счет инфильтрации атмосферных осадков через зону аэрации, отражает средневзвешенные по сезонам года концентрации тяжелых изотопов в атмосферных осадках данного региона. Изменения изотопного состава подземных вод за счет обменных реакций в системе вода – порода в зоне активного водообмена практически не наблюдается.

Воды глубоких горизонтов в отсутствие инфильтрационного водообмена наследуют изотопный состав водорода и кислорода исходного бассейна седиментации. Погребенные седиментационные воды в последующем могут изменять свой изотопный состав. Наибольшее влияние на изменение изотопного состава воды в осадочных бассейнах оказывает изотопный обмен с водовмещающими породами при повышенных температурах. Эти процессы влияют главным образом на изменение изотопного состава кислорода подземных вод, так как в осадочной оболочке его содержание достигает 40 %, а водорода лишь 0,3 %. В условиях повышенных температур вода обогащается тяжелым кислородом за счет изотопного обмена с кислородсодержащими породами (известняками, силикатами и др.), у которых содержание тяжелого изотопа кислорода выше, чем у воды. Концентрация дейтерия с повышением температур исследуемых вод остается на уровне, соответствующем приблизительно его содержанию в атмосферных водах данного участка, либо увеличивается незначительно, в то время как концентрация ^{18}O резко возрастает с увеличением температур. В поверхностных же условиях содержание этих изотопов изменяется параллельно.

Необходимо отметить существенное влияние на формирование изотопного состава подземных вод процессов инфильтрационного водообмена. Учитывая, что изотопный состав вод морского генезиса значительно отличается от метеорных и что при смешивании вод их изотопный состав подчиняется аддитивному закону, можно по изотопному составу оценить долю инфильтрационных вод. Следовательно, по изотопному составу можно определять степени гидрогеологической активности подземных вод, гидрогеологической закрытости структур, рекомендуемых под ПХГ и т.д.

Для нас наибольший интерес представляет возможность использования изотопных данных для оценки доли пластовых и конденсационных вод, поступающих вместе с газом в сепаратор.

Принципиальная возможность определения доли пластовых и конденсационных вод основана на фракционировании изотопов водорода и кислорода при фазовом переходе в системе жидкость – пар и количественной оценке соотношения изотопов в конденсационной воде. При этом необходимо измерение ряда параметров, характеризующих поступление паров воды в газовую залежь и их последующую конденсацию. Кроме того, необходимо знать изотопный состав водорода и кислорода в пластовой воде и в смеси конденсационной и пластовой воды.

Как отмечалось, определяющее значение в процессах разделения изотопных разновидностей молекул воды различной массы имеют фазовые переходы жидкость – пар, которые, в свою очередь, являются функцией химического состава раствора, его температуры и давления.

Не вдаваясь в сложные расчеты, которые могут быть предметом специального рассмотрения, отметим лишь, что попытка по изотопному составу водорода и кислорода в водах сепаратора расчетным путем оценить долю конденсационной и пластовой воды основывается на следующих допущениях. В пластовых условиях осуществляется фазовое и изотопное равновесие в системе жидкость – пар. Капельно жидкая вода, которая захватывается газом на забое скважины или в пределах депрессионной воронки и затем выносится на поверхность, полностью улавливается сепаратором. При конденсации пара в сепараторе осуществляется фазовое и изотопное равновесие между конденсатом и паром.

Отбор проб. В настоящее время отбор проб воды на изотопный анализ осуществляется по общепринятым методикам, как на водных, так и на газовых скважинах. Вместе с тем, отбор воды на газовых скважинах месторождений с высокой концентрацией кислых компонентов требует проведения специальных исследовательских работ с целью усовершенствования существующих методик отбора проб.

Сущность метода. Масс-спектрометром называется прибор для количественного и качественного определения состава и структуры веществ, изучения физико-химических процессов и явлений по спектрам этих веществ.

Первым масс-спектрометром в современном понимании следует признать прибор Демпстера, построенный им в 1918 г. Основная идея прибора Демпстера состояла в сочетании (комбинации) магнитного и электрического полей. Фактически на основе этой же идеи создавались и все последующие поколения приборов. В приборе Демпстера и других масс-спектрометрах образованные в источнике ионов положитель-

ные ионы исследуемого вещества ускоряются до одинаковой кинетической энергии продольным электрическим полем и разделяются на компоненты в поперечном магнитном поле, отклоняясь в нем на π рад (180°) от первоначального направления (рис. 10.3).

Уравнение, называемое основным уравнением масс-спектрометра, имеет вид:

$$\frac{m}{c} = \frac{r^2 B^2}{2V},$$

где m – масса иона, г; c – заряд иона, единицы CGSE; r – радиус дуги окружности, по которой ион движется от щели S_1 (от источника) до щели S_2 (коллектора), см; B – индукция магнитного поля (Гаусс – гс); V – разность потенциалов.

На практике удобнее пользоваться уравнением

$$r = \frac{144}{B} \sqrt{\frac{M}{Z}} \cdot V,$$

в котором масса иона выражена не в граммах, а в массовых числах иона M , величина заряда не в единицах CGSE, а в зарядах электрона Z и величина V в вольтах (В).

Подобрав оптимальные значения V и B , можно задать иону такую траекторию, следуя по которой он, описав дугу окружности в π рад, пролетит сквозь щель S_2 и попадет в коллектор K . Траектория полета заряженной частицы, движущейся в

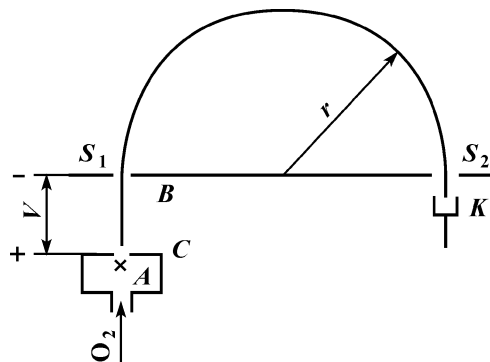


Рис. 10.3. Траектория положительно заряженного иона в масс-спектрометре: A – область ионизации газа (крестом показана точка пересечения ионизирующего пучка электронов с плоскостью чертежа); B – пластина со щелями S_1 и S_2 ; C – пластина ионизационной камеры; K – коллектор; O_2 – анализируемый газ. Однородное магнитное поле расположено выше линии S_1 – S_2 и имеет резкую границу по этой линии. Силовые линии магнитного поля перпендикулярны плоскости чертежа и направлены к наблюдателю

магнитном поле с индукцией B (Гаусс – гс), будет определяться силой Лоренца и численной равной ей, но противоположно направленной центробежной силой.

Если из области ионизации A (источник ионов) выходят ионы с различным соотношением M/Z , то варьируя величиной V (электрическая развертка), или величиной B (магнитная развертка), или изменяя оба параметра одновременно, можно заставить различные ионы поочередно проходить сквозь щель S_2 на коллекторе K . Можно идти и по другому пути, поставив не один, а два-три коллектора.

Применительно к северным районам Западной Сибири был определен изотопный состав (δD и $\delta^{18}O$) поверхностных вод и вод газопродуктивных отложений (сеноманских и валанжинских). Расположение точек относительно линии Крейга позволяет по изотопному составу водорода и кислорода пластовых вод однозначно определять принадлежность воды к сеноманскому или валанжинскому водоносному горизонту.

Е.Я. Гавриловым, Г.И. Теплинским, В.Г. Козловым и другими учеными на примере Уренгойского и Медвежьего месторождений была рассмотрена возможность применения изотопных данных для того, чтобы определить долю пластовой и конденсационной воды в водах сепаратора.

Как уже отмечалось, для оценки соотношений пластовой и конденсационной воды в сепараторе необходимо знать значения δD и $\delta^{18}O$ пластовой и конденсационной воды. Располагая значениями изотопного состава пластовой и конденсационной воды, на диаграмме в координатах δD и $\delta^{18}O$ можно построить прямую, точки которой соответствуют изотопному составу смеси пластовой и конденсационной воды в различных пропорциях.

Значения, необходимые для расчета изотопного состава конденсационной воды сеноманских отложений Уренгойского и Медвежьего ГКМ, составляют соответственно: доля сконденсировавшегося пара 0,50 и 0,52; пластовая температура 35 и 36 °С, температура сепарации 18 и 20 °С и, следовательно, коэффициент фракционирования изотопов (α_0 и α_1) в системе жидкость – пар практически не различается. Поскольку приведенные параметры близки между собой, расчеты выполнялись по средним параметрам. Согласно расчетам изотопный состав конденсационной воды характеризуется величинами $\delta D_k = -86 ‰$ и $\delta^{18}O_k = -12,4 ‰$.

На диаграмме в координатах δD – $\delta^{18}O$ (рис. 10.4) представлена прямая 2 для смешивания конденсационных и пластовых вод сеноманских отложений, исходя из значений $\delta D = -61 ‰$

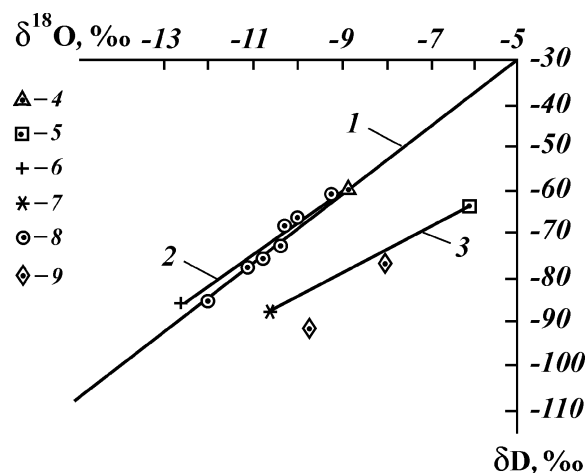


Рис. 10.4. Соотношение значений δD и $\delta^{18}O$ сепарационных вод Уренгойского и Медвежьего ГКМ:

1 – линия Крейга; 2 – линия смешения конденсационных и пластовых вод сеноманских отложений; 3 – линия смешения конденсационных и пластовых вод валанжинских отложений; 4 – рассчитанное среднее значение δD и $\delta^{18}O$ пластовой воды сеноманских отложений; 5 – рассчитанное среднее значение δD и $\delta^{18}O$ пластовой воды валанжинских отложений; 6 – расчетное значение δD и $\delta^{18}O$ конденсационной воды из сеноманских отложений; 7 – расчетное значение δD и $\delta^{18}O$ конденсационной воды из валанжинских отложений; 8 – измеренные значения δD и $\delta^{18}O$ вод сепарации из сеноманских отложений; 9 – измеренные значения δD и $\delta^{18}O$ вод сепарации из валанжинских отложений

и $\delta^{18}O = -8,8 \text{ ‰}$ для пластовой воды и соответствующих значений, приведенных выше, для конденсационной воды. Как видно из рисунка, прямая 2 практически совпадает с линией Крейга 1, а точки, полученные по экспериментальным данным для вод сепарации, располагаются вдоль прямой 2 с небольшими отклонениями. Последнее обстоятельство свидетельствует об удовлетворительном совпадении экспериментальных данных с теоретически ожидаемыми результатами.

На рис. 10.4 приведена также прямая 3 смешивания конденсационных и пластовых вод валанжинских отложений. Как видно из рисунка, прямая 3 также как и две точки, охарактеризованные значениями δD и $\delta^{18}O$, полученные для сепарационных вод, расположены правее линии Крейга 1.

Наконец, в табл. 10.7 приводится изотопный состав водорода и кислорода сепарационных вод сеноманских отложений Медвежьего и Уренгойского месторождений, а также указана

Таблица 10.7

Изотопный состав водорода и кислорода сепарационных вод сеноманских отложений Медвежьего и Уренгойского ГКМ

ГКМ	Номер скважины	Интервал перфорации	Минерализация, г/л	δD , ‰	$\delta^{18}O$, ‰	Примесь пластовой воды, % расчет по δD
Медвежье	800	1107–1146	0,3	–79	–11,1	22
	716	1137–1180	5,8	–63	–9,2	90
	918	1082–1107	0,2	–96	–	0
	105	1100–1205	0,1	–78	–	30
	120	1097–1200	0,1	–93	–	0
	216	1143–1191	0,5	–70	–10,2	65
	713	1120–1160	0,1	–83	–	10
	208	1123–1178	0,35	–69	–	65
	210	1123–1184	0,37	–75	–	43
	609	1123–1156	0,2	–78	–10,8	32
	207	1146–1200	14,5	–67	–	75
	415	1154–1191	12,4	–68	–10,0	75
Уренгой-ское	6144	1207–1238	7,6	–74	–10,4	45
	9112	1197–1237	0,5	–87	–12,0	0
	251	1177–1196	0,1	–102	–	0
	275	1150–1180	0,2	–99	–	0

примесь пластовой воды в жидкости, выносимой из скважин, рассчитанная по δD . Из этой таблицы видно, что пропорции пластовой и конденсационной воды, оцененные по минерализации вод и изотопному составу водорода, существенно разнятся. Причина этого явления не вполне ясна, хотя при оценке по минерализации возникает немало осложнений. Тем не менее, совместное использование двух методик может принести положительные результаты.

Г л а в а 11

МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВОД

11.1. ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Разнообразие химического состава подземных вод вызывает необходимость их систематизации. С этой целью предложены ряд классификаций и множество способов наглядного изображения составов вод (графики, формулы, коэффициенты и пр.).

В настоящее время распространено выражение химического состава вод с помощью формулы Курлова (1928 г.), рационализированной И.Ю. Соколовым:

1. В левой стороне формулы записывается (в мг/дм³) содержание газов, а затем микрокомпонентов, если их количество превышает нормы для отнесения подземных вод к минеральным.

2. Далее записывается минерализация воды (М) в виде дроби: в числителе – в весовой форме, в знаменателе – в эквивалентной.

3. В псевдодробь записывают в нисходящем порядке все катионы (в знаменателе) и анионы (в числителе), содержание которых составляет более 1 экв-%.

4. В правой стороне от формулы записывают показатели, характеризующие состояние воды (рН и Еh) и температуру, а также перманганатную окисляемость (в мг О₂/дм³), а также плотность воды.

Например:

$$\text{CO}_2 1080 \text{M} 1,0 / 18,42 \frac{\text{HCO}_3 79 \text{C} 11 2 \text{SO}_4 8 \text{F} 1}{\text{Na} 55 \text{Ca} 30 \text{Mg} 14 \text{K} 1} \text{pH} 6,3, \text{Eh} + 100;$$

$$\text{O}_{\text{Mn}} 2 \text{ t } 40^\circ \text{C}.$$

По величине минерализации М (в г/кг) ГОСТом “Гидрохимия. Основные понятия, термины и определения” установлена следующая классификация вод:

Пресные воды.....	До 1
Солоноватые воды.....	От 1 до 25
Соленые воды.....	От 25 до 50
Рассолы.....	Более 50

Таблица 11.1

Классификация состава природных вод по В.И. Сулину

Тип воды	$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$	$(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-) / \text{SO}_4^{2-}$	$(\text{Cl}^- - \text{Na}^+) / \text{Mg}^{2+}$
Сульфатно-натриевый	≥ 1	≤ 1	≤ 0
Гидрокарбонатно-натриевый	≥ 1	≥ 1	≤ 0
Хлоридно-магниевый	≤ 1	≤ 0	≤ 1
Хлоридно-кальциевый	≤ 1	≤ 0	≥ 1

Классификация химического состава вод проводится по различным признакам – величине минерализации, характерным солям, соотношению компонентов, специфическим особенностям вод и др. Хорошо известны классификации В.И. Сулина, М.Г. Валяшко, О.А. Алекина, С.А. Щукарева и др.

В нефтегазовой гидрогеологии наибольшее распространение по генетическим типам вод получила классификация В.И. Сулина (1948 г.). В основе ее – выделение 4-х групп вод по наличию ряда компонентов, отражающих специфику обстановки формирования природных вод. Тип воды устанавливается по соотношению ряда эквивалентных коэффициентов (табл. 11.1).

В 1932 г. М.Г. Валяшко, развивая классификацию академика Н.С. Курнакова и исходя из данных о совместной растворимости, выделил три основных химических типа природных вод: карбонатный, сульфатный и хлоридный (табл. 11.2).

Этими тремя химическими типами охватывается подавляющее большинство земных вод, за исключением группы кислых вод, в которых присутствуют сильные кислоты, вроде HCl , HF , H_2SO_4 . Кислые воды в земных условиях малоустойчивы и су-

Таблица 11.2

Классификация состава природных вод по М.Г. Валяшко

Типы природных рассолов	$K_1 = \frac{\text{Alk}^*}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$	$K_2 = \frac{\text{Alk} + \text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$	$K_3 = \frac{\text{Alk} + \text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}^{2+}}$	$K_4 = \frac{\text{Alk}}{\text{Ca}^{2+}}$
Карбонатный	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
Сульфатный: сульфатно-натриевый сульфатно-магниевый	≤ 1	≥ 1	≥ 1	≤ 1 ≥ 1
	≤ 1	≥ 1	≥ 1	≤ 1 ≥ 1
Хлоридный	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
*Alk = $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$.				

ществуют только там, где происходит постоянная генерация сильных кислот (например, в областях современного вулканизма).

Выделенные химические типы вод являются естественными природными образованиями и формируются в природной обстановке в результате отбора устойчивых природных ассоциаций растворенных компонентов в природных водах.

Переход из одного химического типа в другой может осуществляться под влиянием процессов метаморфизации – воздействия вещества окружающей среды, постороннего данной воде, или под влиянием живого вещества.

Классификации В.А. Сулина и М.Г. Валяшко во многом совпадают. Однако выделенные В.А. Сулиным сульфатно-натриевый и хлормagneвий типы вод являются лишь частями одной взаимной системы и вода сульфатно-натриевого типа может быть переведена в хлормagneвную простым охлаждением. Поэтому при прогнозировании солеотложения удобнее пользоваться классификацией М.Г. Валяшко.

Еще одно существенное замечание к классификации Сулина – то, что в ней используется ион натрия. В практике химических лабораторий ион натрия рассчитывают по разности между суммой основных анионов и кальция и магния. Поэтому на натрий приходятся все основные ошибки определения. Если в воде присутствуют ингибиторы коррозии, соляная кислота, повышенное содержание иона аммония – все это автоматически пересчитывается на натрий, в результате чего ошибки в определении его могут достигать, в отдельных случаях, 100 % и более.

11.2. МЕТОДЫ ПЕРЕСЧЕТА ИОННОГО СОСТАВА ВОД В СОЛЕВУЮ ФОРМУ

Обычно данные химических анализов вод, получаемые в химико-аналитических лабораториях, выражены в мг или мг-экв ионов на 1 дм³ воды. Для прогноза состава солей, выпадающих из вод в результате того или иного процесса, необходимо эти данные пересчитать в солевую форму (М.Г. Валяшко, 1965). Для этого состав воды выражают в мг-экв/дм³ и далее пересчитывают по нижеприведенной схеме.

Состав основных солей в растворах: Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂, NaHCO₃, CaSO₄, MgSO₄, Na₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, NaCl, KCl. Здесь и далее под HCO₃⁻ подразумевается сумма (HCO₃⁻ + CO₃²⁻).

Карбонатный тип воды

Присутствуют следующие соли: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , KCl .

Расчет ведется по схеме:

1. Содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ равно содержанию Ca^{2+} :

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+}.$$

2. Содержание $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ равно содержанию Mg^{2+} :

$$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = \text{Mg}^{2+}.$$

3. Содержание NaHCO_3 равно содержанию иона $(\text{HCO}_3)^-$ минус содержание $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$:

$$\text{NaHCO}_3 = (\text{HCO}_3)^- - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}).$$

4. Содержание Na_2SO_4 равно содержанию SO_4^{2-} :

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_4^{2-}.$$

5. Содержание KCl равно содержанию K^+ :

$$\text{KCl} = \text{K}^+.$$

6. Содержание NaCl равно содержанию Cl^- минус содержание K^+ :

$$\text{NaCl} = \text{Cl}^- - \text{K}^+.$$

7. Проверка: содержание (общее) Na^+ равно содержанию $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$.

Сульфатный тип (сульфатно-натриевый)

Присутствуют соли: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , KCl , NaCl .

1. Содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ равно содержанию HCO_3^- :

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{HCO}_3^-.$$

2. Содержание CaSO_4 равно общему содержанию Ca^{+2} минус $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

$$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2.$$

3. Содержание MgSO_4 равно содержанию Mg^{2+} :

$$\text{MgSO}_4 = \text{Mg}^{2+}.$$

4. Содержание Na_2SO_4 равно содержанию SO_4^{2-} минус содержание $(\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4)$:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_4^{2-} - (\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4).$$

5. Содержание KCl равно содержанию K^+ :

$$\text{KCl} = \text{K}^+.$$

6. Содержание NaCl равно содержанию Na^+ минус содержание Na_2SO_4 :

$$\text{NaCl} = \text{Na}^+ - \text{Na}_2\text{SO}_4.$$

Сульфатный тип (сульфатно-магниевый)

Присутствуют соли: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , KCl, NaCl.

1. Содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ равно содержанию HCO_3^- :

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{HCO}_3^-.$$

2. Содержание CaSO_4 равно содержанию Ca^+ минус содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

$$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2.$$

3. Содержание MgSO_4 равно содержанию SO_4^{2-} минус содержание CaSO_4 :

$$\text{MgSO}_4 = \text{SO}_4^{2-} - \text{CaSO}_4.$$

4. Содержание MgCl_2 равно содержанию SO_4^{2-} минус содержание MgSO_4 :

$$\text{MgCl}_2 = \text{SO}_4^{2-} - \text{MgSO}_4.$$

5. Содержание KCl равно содержанию K^+ :

$$\text{KCl} = \text{K}^+.$$

6. Содержание NaCl равно содержанию Na^+ :

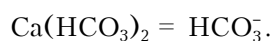
$$\text{NaCl} = \text{Na}^+.$$

7. Проверка: содержание Cl^- равно содержанию $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + \text{NaCl}$.

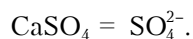
Хлоридный тип

Присутствуют соли: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , KCl, NaCl.

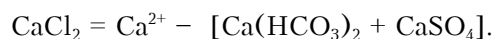
1. Содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ равно содержанию HCO_3^- :



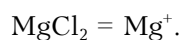
2. Содержание CaSO_4 равно содержанию SO_4^{2-} :



3. Содержание CaCl_2 равно содержанию Ca^{2+} минус содержание $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CaSO}_4]$:



4. Содержание MgCl_2 равно содержанию Mg^{2+} :



5. Содержание KCl равно содержанию K^+ :

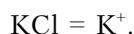


Таблица 11.3

Молекулярные и эквивалентные веса некоторых ионов
и химических соединений

Химический символ	Молекуляр- ный (атом- ный) вес	Эквива- лентный вес	Химический символ	Молекуляр- ный (атом- ный) вес	Эквива- лентный вес
CO_3^{2-}	60,0093	30,0046	KCl	74,555	74,555
HCO_3^-	61,0173	61,0173	KBr	119,011	119,011
SO_4^{2-}	96,062	48,03	KOH	56,109	56,109
S^{2-}	32,064	16,032	K_2O	94,203	
HS^-	33,072	33,072	Rb^+	85,47	85,47
Cl^-	35,453	35,453	Mg^{2+}	24,312	12,156
Na^+	22,9898	22,9898	MgCO_3	85,321	42,161
Na_2CO_3	105,9890	52,9945	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	146,347	73,173
NaHCO_3	84,0071	84,0071	MgSO_4	120,374	60,187
Na_2SO_4	142,041	71,020	MgCl_2	95,218	47,609
NaCl	58,4428	58,4428	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58,327	29,163
NaBr	102,899	102,899	MgO	40,311	20,16
NaOH	39,9972	39,9972	Ca^{2+}	40,08	20,04
Na_2O	61,9790		CaCO_3	100,09	50,04
K^+	39,102	39,102	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	162,11	81,06
K_2CO_3	138,213	69,107	CaSO_4	136,14	68,07
KHCO_3	100,119	100,119	CaCl_2	110,99	55,49
K_2SO_4	174,266	87,133	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,09	37,05

6. Содержание NaCl равно содержанию Na^+ :

$$\text{NaCl} = \text{Na}^+.$$

7. Проверка: общее содержание Cl^- равно сумме солей хлоридов

$$\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{KCl} + \text{NaCl}.$$

Все расчеты ведутся только в мг-экв/дм³.

Для пересчета мг-экв/дм³ солей в мг/дм³ надо полученные соли умножить на их эквивалентный вес (табл. 11.3).

Г л а в а 12

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ОСАДКОВ, ОТОБРАННЫХ НА ГАЗОВЫХ ПРОМЫСЛАХ

Практика показала, что процесс солеобразования и солеотложения на промыслах фиксируется в разных масштабах на разных участках добычи газа (в скважинах, на забоях скважин, в технологическом оборудовании, вплоть до установок по подготовке газа, в трубопроводах при транспорте газа и углеводородного сырья). В настоящее время накоплен обширный фактический материал по составу образующихся осадков. Они представляют собой хемогенные новообразования, состоящие из смеси неорганических солей (сульфатов, карбонатов, хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, кремнезема), продуктов коррозии (сульфиды, гидроксиды, карбонаты железа), органических соединений (парафин, тяжелые углеводороды), а также пород, представляющих продукты механического разрушения пласта.

Доказано, что основной поставщик для образования неорганических солей (карбонаты, сульфаты, хлориды) – это подземная вода, выносимая вместе с газом при разработке месторождений. Катализатором солеотложения при этом являются технические жидкости и ингибиторы различного состава и назначения, несовместимые с выносимыми водами.

Исследование процессов солеобразования подразумевает обязательный химический анализ солей или солевой составляющей породы.

12.1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ОСАДКОВ

Исследование осадков подразумевает обязательный химический анализ формирующих его состав солей. К основным солям относятся соединения растворимые в воде или разбавленной соляной кислоте. К несолевым компонентам осадка относятся глинистые минералы, силикаты, алюмосиликаты, кварц.

Проведение определения солевого состава осадка произво-

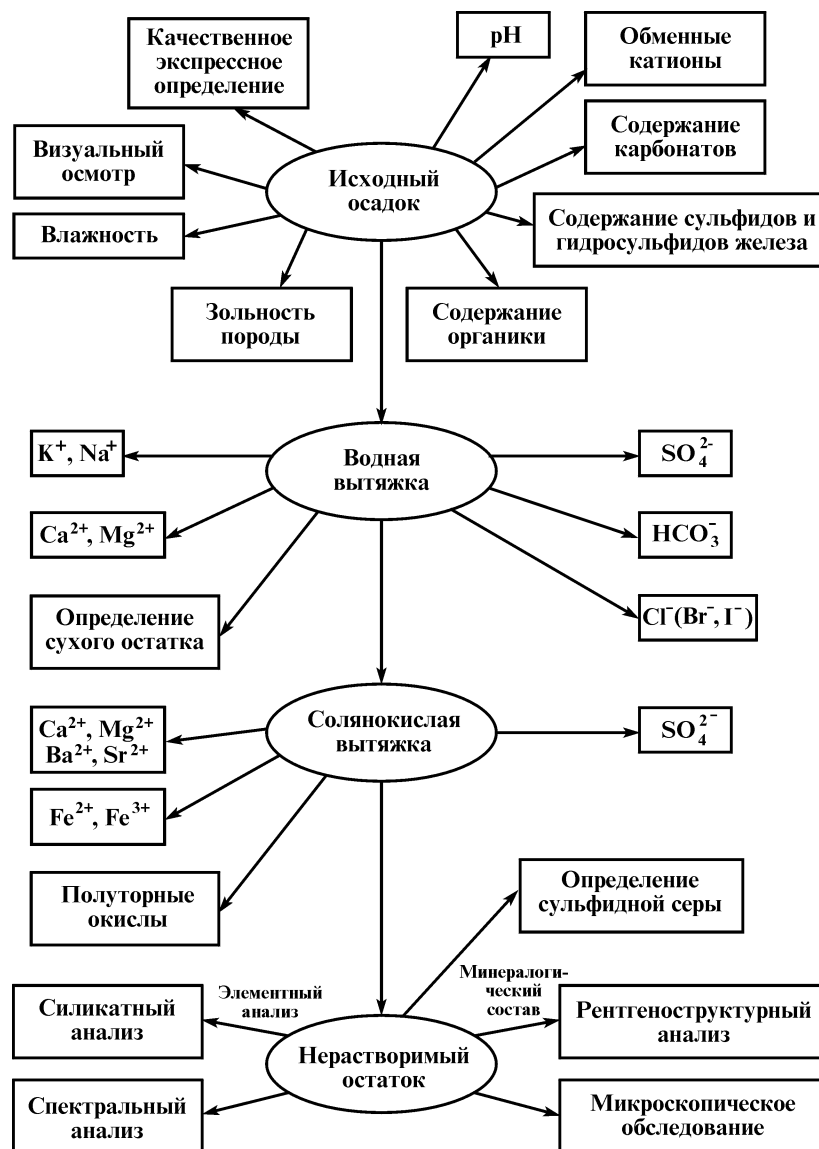


Рис. 12.1. Схема анализа осадка

дится по схеме (см. рис. 12.1) и состоит из следующих операций:

Визуальный осмотр осадка, определение pH.

Определение влажности (содержания воды).

Определение содержания углекислоты, карбонатного и бикарбонатного ионов.

Определение количества сульфидов и гидросульфидов железа.

Определение содержания и состава органического вещества.

Определение зольности породы.

Определение состава обменных (поглощенных) катионов и суммарной емкости поглощения.

Приготовление водных вытяжек с последующим определением в них следующих ионов: калия, натрия, кальция, магния, хлора (иногда брома, йода, аммония и пр.), сульфатов, бикарбонатов.

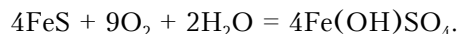
Приготовление солянокислых вытяжек и определение в них содержания железа (двух- и трехвалентного), кальция, магния, сульфатов, (при необходимости, стронция, бария) полуторных окислов.

Определение содержания нерастворимых в HCl частиц (терригенных). При необходимости определяют элементный состав породы методами силикатного или спектрального анализов и методом атомной абсорбции и минералогии породы (рентгено-структурное, термометрическое, микроскопическое и другие виды исследований).

При подготовке осадка к анализу его следует измельчить. При этом недопустимо проводить тонкое измельчение частиц, так как основная часть солей, входящих в состав осадка, гигроскопична. Тонкое измельчение пробы может существенно изменить солевой состав: вызвать или потерю части кристаллизационной воды, или, наоборот, увлажнение при наличии гигроскопических солей. Чем однороднее порода, тем более грубым может быть ее измельчение. Нельзя допускать отбрасывание недоистертых частиц.

Необходимо предохранять пробу от возможного окисления.

В случае, если поступающие на анализ осадки при визуальном осмотре представляют черно-бурую влажную массу, которая при стоянии приобретает рыжий цвет, следует предположить присутствие в ней сульфидов железа. В результате окисления кислородом воздуха сульфидов происходит реакция по схеме



При нагревании эта соль разлагается с образованием оксида железа, серной кислоты и серного ангидрида $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$, поэтому пробу осадка отбирают в герметично закрывающуюся емкость.

Перед началом работ открывают емкость с осадком, удаляют верхний слой, тщательно перемешивают весь осадок и одновременно отбирают навески на все требуемые виды анализа.

КАЧЕСТВЕННОЕ ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Органический растворитель: бензол, хлороформ, гексан и др.

Кислота соляная HCl , растворы 40 г/дм³, 150 г/дм³, 250 г/дм³. Соответственно 9,5 см³, 35 см³ и 58 см³ кислоты (плотность – 1,19 г/см³) наливают в цилиндр с 20–30 см³ воды. Объемы растворов доводят до 100 см³.

Барий хлористый BaCl_2 , раствор 100 г/дм³. 10 г соли растворяют в воде, объем раствора доводят до 100 см³.

Проведение анализа

Состав осадков определяют в следующем порядке.

Визуальный осмотр осадка. Обращают внимание на цвет и структуру осадков. Плотный осадок с длинными кристаллами перламутрового отлива – это гипс. Темноокрашенные осадки обрабатывают органическим растворителем. Если темный или коричневый цвет размельченного осадка сохраняется, то в его составе могут присутствовать сульфиды железа или (и) оксиды и гидроксиды железа.

Реакция со слабой кислотой HCl (40 г/дм³). Легкое растворение осадка с выделением пузырьков газа однозначно указывает на наличие в осадке карбоната кальция (CaCO_3).

Реакция более концентрированной кислотой HCl (150 г/дм³). Осадок, не растворяющийся в слабой кислоте, обрабатывается более концентрированным раствором кислоты (150 г/дм³). При этом темноокрашенный осадок постепенно растворяется, выделяется сероводород (характерный запах и реакция на свинцовую бумагу) – это сульфид железа.

Остаток растирают в порошок и вновь обрабатывают раствором соляной кислоты (250 г/дм³). Если порошок слабо растворяется без выделения пузырьков, а при добавлении к нему раствора BaCl_2 (100 г/дм³) образуется белый осадок или

раствор становится мутным, то в осадке присутствует гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Растворимые в кислоте осадки – это сульфаты бария и стронция, кремнезем, порода. Их черный или бурый цвет обусловлен наличием оксидов железа, окрашивающих соляную кислоту в желтый цвет.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ОСАДКА

Навеску осадка $10 \pm 0,1$ г взвешивают на технических весах в стакане на 50 см³, прибавляют 25 см³ дистиллированной воды (соотношение осадок : вода – 1:2,5). Хорошо перемешивают с помощью мешалки в течение 1 мин и, в полученную суспензию, погружают электроды pH-метра. Показания прибора снимают через 1,5 мин. Расхождения между параллельными определениями 0,2 ед. pH.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

О содержании воды обычно судят по убыли в весе при нагревании осадка. Однако этот простой метод определения воды может давать ошибочные цифры, если в пробе присутствуют вещества, разлагающиеся при нагревании с образованием летучих соединений.

Проведение анализа

Фарфоровый тигель доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С, охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием, взвешивают. В тигель помещают ~1–2 г анализируемого осадка, взвешивают и далее проводят те же операции, что и с пустым тиглем.

Образец считают доведенным до постоянной массы, если расхождения между двумя последующими взвешиваниями не превышают 0,001 г. Затем тигель закрывают крышкой и ставят в холодный муфель, где осторожно постепенно поднимают температуру до 500 °С (красное каление), после охлаждения в эксикаторе тигель взвешивают. Разница в весе в этом случае определяет содержание воды в соли.

Обработка результатов

Влажность рассчитывают с точностью до сотых процента, а окончательный результат округляют до десятых долей:

$$X = (a - b) \cdot 100 / (a - c),$$

где a – масса чашки с влажным образцом, г; b – масса чашки с высушенным и доведенным до постоянной массы образцом, г; c – масса пустой чашки, г.

Пример. Масса пустой чашки $c = 63,84$ г; масса чашки с влажной навеской $a = 64,43$ г; масса чашки с высушенной навеской $b = 64,12$ г.

$$X = (64,43 - 64,12) \cdot 100 / (64,43 - 63,84) = 52,5 \text{ \%}.$$

С учетом величины влажности производят пересчет содержания всех идентифицированных компонентов во взятых образцах на сухое вещество P :

$$P = (100 - X) \text{ \%}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И ГИДРОСУЛЬФИДОВ

При взаимодействии осадка с соляной кислотой (250 г/дм^3), сопровождающимся выделением сероводорода (характерный запах и реакция на свинцовую бумагу), производят количественное определение сульфидов и гидросульфидов. Допустимо использование нескольких методов.

а) Метод изометрического титрования

Реактивы. Используют те же реактивы, что и при определении сульфидов и гидросульфидов в воде.

Кислота соляная HCl , раствор 250 г/дм^3 . К небольшому объему воды ($\sim 30 \text{ см}^3$) добавляют 58 см^3 кислоты (плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$) и объем доводят до 100 см^3 .

Проведение анализа

На аналитических или торсионных весах взвешивают $\sim 1 \text{ см}^2$ кальки, на него помещают осадок $\sim 0,05 \div 0,15 \text{ г}$ и все это помещают в коническую колбу. Добавляют 20 см^3 $0,1$ или $0,01 \text{ н}$ раствора йода (в зависимости от концентрации сульфидов в осадке), 10 см^3 соляной кислоты (250 г/дм^3), оставляют в темном месте на 3 мин и титруют, соответственно $0,1$ или $0,01 \text{ н}$ раствором серноватокислотного натрия, добавляя несколько капель крахмала в конце титрования. Определение проводят 2–3 раза с разными навесками до получения сопоставимых результатов.

Одновременно выполняют холостое определение с набором применяемых реактивов.

Обработка результатов

Массовую концентрацию ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}$) в осадке X (в %), рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot n \cdot 17 \cdot 100 \cdot K / m,$$

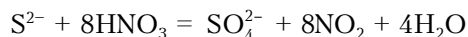
где a – объем натрия серноватокислого, пошедшего на титрование холостой пробы, см^3 ; b – объем натрия серноватокислого, израсходованного при титровании взятой навески, см^3 ; n – нормальность раствора натрия тиосульфата; 17 – эквивалентная масса сероводорода, мг; K – поправочный коэффициент нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; m – масса навески в пересчете на сухой осадок, мг.

Пример. Влажность осадка – 52 %; сухое вещество – 48 %; навеска влажного осадка – 0,150 г; в пересчете на сухое вещество – $0,150 \cdot 0,48 = 0,072 \text{ г} = 72 \text{ мг}$; на титрование пошло 16,8 см^3 раствора 0,1 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; на титрование холостой пробы – 19,8 см^3 ; $K = 1$.

$$X = (19,8 - 16,8) \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 17 \cdot 100 / 72 = 7,08 \text{ \%}.$$

б) Весовой (гравиметрический метод)

Метод основан на реакциях окисления сульфидной серы в сульфатную:



и последующем количественном определении сульфатной серы.

Реактивы. Царская водка – 1 часть азотной кислоты HNO_3 (плотность – 1,41) и три части соляной кислоты HCl (плотность – 1,19), хранить под тягой в склянке с притертой пробкой. Соляная кислота – 10 %. 241 мл концентрированной соляной кислоты (плотность – 1,19) доводят дистиллированной водой до 1 дм^3 .

Хлористый барий – 10 %. 100 г BaCl_2 растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

Проведение анализа

Навеску осадка (1–2 г) помещают в фарфоровую чашку, накрывают стеклом и обрабатывают царской водкой – при слабом подогревании, чтобы достигнуть полного окисления сульфидной серы в сульфатную.

Кислый раствор выпаривают досуха, осадок смачивают HCl , заливают горячей водой и фильтруют.

В солянокислом растворе весовым методом (см. определение в воде) определяют общее содержание серы в виде сульфат-иона.

Обработка результатов

Общее содержание серы в виде SO_4^{2-} в вес. %, вычисляют по формуле:

$$X_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(a - b) \cdot 0,4114 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – вес осадка BaSO_4 , г; b – вес осадка в глухом опыте, г; 0,4114 – коэффициент пересчета BaSO_4 на SO_4^{2-} ; V_1 – объем солянокислого раствора, см^3 ; V – объем пипетки, см^3 ; m – навеска, г.

Из полученного результата вычитают процентное содержание сульфат-иона, определенного в солянокислой вытяжке.

Разность, представляющую процентное содержание сульфат-иона, образовавшегося за счет окисления сульфидной серы, пересчитывают на S^{2-} . Коэффициент пересчета с SO_4^{2-} на S^{2-} равен 0,3338.

Возможно проводить определение сульфидного иона из нерастворимого в соляной кислоте остатка. Определение проводят весовым методом, как это описано выше.

Содержание сульфидной серы в нерастворимом в кислоте остатке (в вес. %) вычисляют по формуле:

$$X_{\text{S}^{2-}} = \frac{a \cdot 0,1374 \cdot 100}{m},$$

где a – вес осадка BaSO_4 , г; 0,1374 – коэффициент пересчета с BaSO_4 на S^{2-} ; m – навеска нерастворимого остатка, взятая на определение S^{2-} , г.

Чтобы получить содержание S^{2-} в пробе, вычисленный результат нужно умножить на процентное содержание нерастворимого остатка и разделить на 100.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ. (ЗОЛЬНОСТЬ ОСАДКА)

Главной целью определения потери в весе при прокаливании осадка является установление содержания в породе $\text{C}_{\text{орг}}$, S, H_2O .

При сложном составе осадка найденная величина потери при прокаливании является итогом разнообразных химических реакций. Расшифровка слагаемых “потери при прокаливании” в этом случае достаточно сложна.

В ходе прокаливании из осадка отгоняется вода, содержащаяся в различных формах, улетучивается CO_2 при разложении карбонатов, происходит сгорание органического вещества, из пирита образуется закись-окись железа с потерей серы в форме SO_3 , закись железа присоединяет кислород воздуха, окисляясь до закиси-окси.

При высокой температуре происходит частичная потеря трехокси серы сульфатом кальция и улетучивание хлоридов.

Определение “потери при прокаливании”, в случае значительного содержания хлоридов, проводить вообще не следует.

Потеря сульфидной серы, сгорающей при прокаливании пробы, частично компенсируется присоединением кислорода, окисляющего железо, которое было связано с сульфидной серой до окиси.

Потеря, обусловленная сгоранием органического вещества, не поддается учету. Приблизительно ее можно установить, произведя определение суммарного содержания углерода в пробе (используя стандартную методику).

Если определено содержание закиси железа FeO из отдельной навески пробы, то можно учесть изменение веса за счет окисления закиси железа. Но эта поправка незначительна, и ею можно пренебречь. При проведении определения необходимо учитывать возможный состав пробы.

Разложение карбонатов требует высокой температуры (температура диссоциаций $\text{MgCO}_3 - 550\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{CaCO}_3 - 850-900\text{ }^\circ\text{C}$), так же, как и обезвоживание минералов, входящих в состав глин.

Начинать прокалывание следует при невысокой температуре и повышать ее постепенно, чтобы избежать потерь анализируемого вещества из-за бурного выделения CO_2 . Особенно это относится к пробам с высоким содержанием Mg^{2+} , карбонат которого разлагается при сравнительно невысокой температуре. Для расчета содержания воды по величине потери при прокаливании в карбонатных и глинистых породах требуется знать содержание CO_2 и сульфидной серы, определенных из отдельных навесок.

Проведение анализа

Навеску осадка в 1 г помещают в прокаленный фарфоровый тигель с крышкой и ведут прокаливание до постоянного веса сначала с закрытой крышкой, потом с открытой, начиная с 600 °С и, доводя ее постепенно до требуемой для данной анализируемой соли. Первое прокаливание ведут в течение 30–40 мин, повторное нужно сократить до 15–20 мин.

Обработка результатов

Убыль в весе, умноженная на 100 и деленная на навеску, дает процент потери при прокаливании:

$$П = \frac{(a - b) \cdot 100}{m},$$

где a – вес тигля с осадком, г; b – вес пустого тигля, г; m – навеска осадка, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

а) Экспрессное определение

Определение выполняется люминесцентно-битуминологическим методом.

Аппаратура. Кварцевая лампа (стационарная или переносная), запасные горелки ПРК-4, фильтры Вуда (максимум пропускания 3600 Å), пробирки, хлороформ, нефть.

Таблица 12.1

Характеристика эталонных растворов

Номер эталона	Масса нефти в 1 см ³ эталона, г
1	0,000000626
2	0,00000125
3	0,0000025
4	0,000005
5	0,00001
6	0,00002
7	0,00004
8	0,00008
9	0,00016
10	0,000312
11	0,000626
12	0,00125
13	0,0025
14	0,005
15	0,01

Шкала эталонов. Готовят из нефти в нелюминесцирующем хлороформе. На аналитических весах берут навеску нефти 0,5 г, которую разбавляют 50 см³ хлороформа; 1 см³ этого раствора содержит $0,5 : 50 = 0,01$ г нефти; 5 см³ этого раствора ($0,01 \cdot 5 = 0,05$ г) наливают в пробирку и принимают за эталон № 15.

Все предыдущие эталоны до № 1 получают путем разбавления вдвое каждого последующего эталона. Так, для получения эталона № 14 берут 5 см³ эталона № 15, добавляют 5 см³ хлороформа, хорошо взбалтывают и отбирают в пробирку 5 см³.

К оставшимся 5 см³ эталона № 14 доливают 5 см³ хлороформа – получается эталон № 13 и т.д.

Пробирки запаивают и хранят в темном месте.

Количественное содержание нефти в эталонах приведено в табл. 12.1.

Проведение анализа

1 г воздушно-сухого осадка помещают в пробирку, наливают 10 см³ хлороформа, взбалтывают в течение 2 мин и оставляют на сутки в темном месте. После этого под люминесцентной лампой определяют интенсивность свечения, сравнивая со шкалой эталонов. При большой концентрации органических соединений наступает концентрационное тушение. В этом случае берут меньшую навеску осадка или разбавляют экстракт.

Обработка результатов

Массовую концентрацию органической составляющей в осадке X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot V \cdot 100 / b,$$

где a – масса нефти в 1 см³ эталона, г; V – объем экстракта, см³; b – навеска осадка, г.

Пример. Навеска осадка $b = 1$ г; объем экстракта $V = 10$ см³; интенсивность свечения соответствует 6 эталону в табл. 12.1; 1 см³ этого эталона содержит 0,00002 г нефти,

$$X = 0,00002 \cdot 10 \cdot 100 / 1 = 0,02 \, \%.$$

б) Весовое определение

Для получения полной характеристики органической составляющей осадка применяют весовое определение.

Реактивы. Хлороформ, перегнанный, не люминесцирующий.

Проведение анализа

Навеску осадка 1–10 г экстрагируют несколько раз $\sim 10 \text{ см}^3$ хлороформа до получения бесцветного экстракта. Все экстракты фильтруют через предварительно промытый хлороформом, беззольный фильтр (синяя лента) в сухую колбу вместимостью 100 см^3 , предварительно доведенную до постоянной массы в сушильном шкафу.

Фильтр промывают хлороформом до отсутствия желтых ореолов на краях. Колбу подсоединяют к прибору для перегонки и отгоняют хлороформ на водяной бане при $t \sim 60^\circ \text{C}$.

После отгона растворителя, колбу тщательно вытирают. Если на наружной поверхности колбы образовались отложения солей, их удаляют слабым раствором соляной кислоты, затем водой.

По окончании отгона следы растворителя выдувают грушей через стеклянную трубочку, которую опускают в колбу. При этом трубка не должна касаться ни стенок колбы, ни экстракта. После этого колбу выдерживают в течение 30 мин в сушильном шкафу при $t = 50 \div 60^\circ \text{C}$, охлаждают в эксикаторе и взвешивают до постоянной массы на аналитических весах. Пустую колбу доводят до постоянного веса в тех же условиях.

Обработка результатов

Содержание органических компонентов в пересчете на сухое вещество X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 100 / m,$$

где a – масса колбы с извлеченными органическими компонентами, г; b – масса пустой колбы, г; m – навеска воздушно-сухого осадка, г.

Качественную характеристику органического вещества осадка можно получить при применении метода ИК-спектроскопии.

Пример. Навеска осадка $m = 5$ г; масса колбы с органическими компонентами $a = 80,4455$ г; масса пустой колбы $b = 80,3543$ г.

$$X = (80,4455 - 80,3543) \cdot 100 / 5 = 1,82 \text{ \%}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В основу анализа положено разделение органического вещества, полученного при весовом определении, на асфальтены и мальту (масла и смолы).

Аппаратура. Электроплитка с закрытым обогревом, водяная баня, аппарат Сокслета, колбы с нормальными шлифами на 250–500 дм³, прибор для перегонки органических растворителей, колонки под вакуумом.

Реактивы. Эфир петролейный, фракция 40–60 °С; бензол; спирт этиловый; спиртобензол 1:1, 1:2; силикагель АСК, специально подготовленный к анализу; фильтровальная бумага; вата, проэкстрагированные в аппарате Сокслета.

Реактивы (кроме спирта) должны быть обезвожены (выдерживаются над хлористым кальцием 24 ч), не должны люминесцировать в ультрафиолетовом свете.

Подготовка силикагеля к анализу. Силикагель АСК измельчают в ступке, просеивают через сито 0,2–0,3 мм, экстрагируют в аппарате Сокслета спиртобензолом (1:2) для удаления органических примесей в течение 8–15 ч. Высушенный от растворителя на воздухе или в вытяжном шкафу силикагель обрабатывают горячей дистиллированной водой несколько раз (декантацией), кипятят с водой 30 мин, сушат в шкафу, затем прокаливают при 200–240 °С в течение 3 ч.

Приготовленный к анализу силикагель, хранят в банке с притертой пробкой.

Подготовка колонки (рис. 12.2). В нижнюю часть колонок А и Б помещают ватные тампоны из проэкстрагированной в органичес-

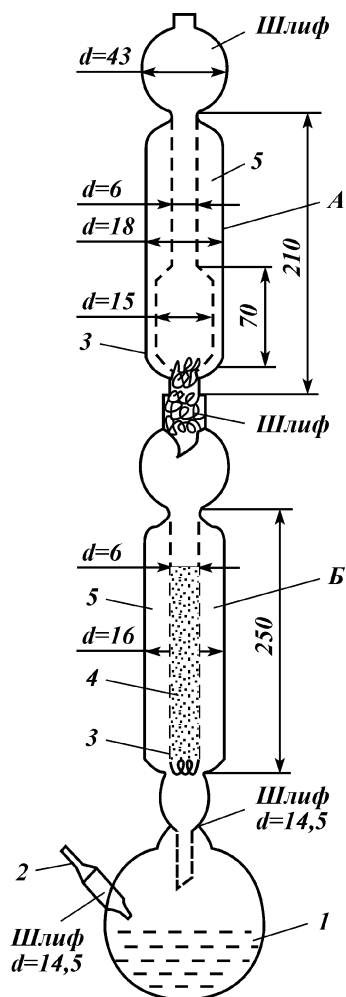


Рис. 12.2. Разъемная колонка для определения группового состава битумоида в навесках 0,015–0,050 г:

А – колонка без отмывки асфальтенов от масел и смол; Б – колонка для разделения мальтеновой фракции на масла и смолы; 1 – колба-приемник; 2 – насадка для подключения вакуума; 3 – ватные тампоны; 4 – силикагель; 5 – воздушные рубашки

ком растворителе ваты. В колонку *Б* насыпают силикагель при постоянном постукивании, чем достигается наиболее плотное заполнение и эффективное разделение углеводов. Отношение массы силикагеля к массе анализируемой навески 30:1. Сверху силикагель перекрывают небольшим ватным тампоном.

Колонка *А* служит для отделения асфальтена, колонка *Б* – для разделения мальты на масла и смолы.

Проведение анализа

Навеску органического вещества 0,015–0,05 г отвешивают на аналитических весах и переносят в круглодонную колбу с небольшим количеством бензола (2–5 см³). Затем порциями вносят петролейный эфир в 40-кратном количестве к объему бензольного раствора. Содержимое несколько раз встряхивают (круговым движением) и ставят в темное место на 10–12 ч.

В подготовленную к анализу колонку пропускают небольшое количество петролейного эфира, температура которого 40–60 °С, для удаления “теплоты смачивания”. Содержимое колбы с выпавшим осадком переносят в колонку *А*. При этом асфальтены осаждаются на ватном тампоне колонки *А*, а раствор мальты поступает в колонку *Б* и разделяется на силикагеле на масла и смолы.

Анализ проводят под небольшим вакуумом, создаваемым водоструйным насосом. От раствора мальты асфальтены отмывают петролейным эфиром до его обесцвечивания, затем пропускают еще 100 см³ эфира. Масла вместе с петролейным эфиром собирают в колбе, смолы остаются на силикагеле. Асфальтены в колонке *А* растворяют хлороформом или спиртобензолом в ту же колбу, в которой производилось их осаждение. Смолы из колонки *Б* десорбируют спиртобензолом.

Контроль за полнотой отбора каждой фракции осуществляют по исчезновению окраски элюента и отсутствию люминесценции.

Из полученных фракций масел, смол и асфальтенов отгоняют растворители (лучше под вакуумом), переносят их в доведенные до постоянной массы стаканчики, выдерживают в эксикаторе, взвешивают, доводят до постоянной массы.

Обработка результатов

Массовую концентрацию масел, смол, асфальтенов *X* (в %) рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 100 / m,$$

где a – масса стаканчика с навеской углеводов, г; b – масса пустого стаканчика, г; m – масса навески органического вещества, взятая на анализ, г.

Пример. Навеска органического вещества $m = 0,05$ г; масса стаканчика с навеской масел $a = 5,5204$ г; масса пустого стаканчика $b = 5,4894$ г; массовая концентрация масел в органическом веществе

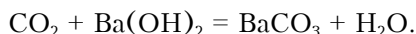
$$X = (5,5204 - 5,4894) \cdot 100 / 0,05 = 62 \, \%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТОВ

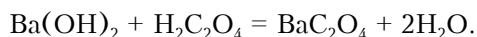
Определение проводят из отдельной навески осадка или из осадка после приготовления водной вытяжки. Во втором случае в водную вытяжку переходит карбонат натрия, а малорастворимые карбонаты щелочноземельных металлов остаются в осадке.

Карбонатный ион в пробах, содержащих нерастворимые в воде карбонатные минералы, определяются в виде CO_2 по методу Фрезениуса, который имеет несколько модификаций. Предлагаем объемный вариант.

Сущность метода. Объемный метод определения CO_2 основан на разложении соляной кислотой пробы, содержащей карбонатные минералы, и поглощении выделившегося углекислого газа отмеренным объемом титрованного раствора едкого бария:



Гидрат окиси бария количественно связывает выделившуюся двуокись углерода в нерастворимую соль – карбонат бария. Непрореагировавший избыток едкого барита оттитровывают раствором щавелевой кислоты



Количественному определению CO_2 следует предпосылать качественное опробование анализируемого материала на присутствие в нем карбонатов.

Качественное опробование. Измельченную в порошок навеску помещают в небольшую пробирку, прибавляют прокипяченную воду, нагревают до удаления воздуха и затем осторожно добавляют из пипетки разбавленную соляную кислоту. В присутствии кальцита пузырьки CO_2 выделяются сразу же; в присутствии доломита или магнезита выделение газа начина-

ется при нагревании. Если и при нагревании углекислый газ не выделяется, то карбонаты отсутствуют.

По интенсивности выделения пузырьков углекислого газа можно ориентировочно судить о содержании карбонатов в пробе.

Реактивы. Едкий барий, раствор. Растворяют 23 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в 2,5 дм³ дистиллированной воды, сосуд плотно закрывают пробкой и дают раствору отстояться до тех пор, пока он не станет прозрачным. После этого осторожно переливают его через сифон в бутыл, которую плотно закрывают пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит длинная трубка-сифон, соединяющая бутыл с бюреткой; через другое – короткая трубка, которая соединяет бутыл со склянкой с раствором едкого натра, служащего для поглощения CO_2 из поступающего в бутыл воздуха.

Щавелевая кислота. Растворяют 2,864 г щавелевой кислоты в 1 дм³ дистиллированной воды; 1 см³ раствора отвечает 1 мг CO_2 .

Установка для определения CO_2 (рис. 12.3) состоит из реакционной колбы 1 вместимостью 100 см³, снабженной холодильником 2. В холодильник вставлена капельная воронка 3 с оттянутым концом, доходящим почти до дна реакционной колбы. Газ, выделившийся из навески, просасывается аспиратором 4, стоящим на конце установки, через систему дрекселей с раствором поглотителя. Для поглощения CO_2 ставят четыре дрекселя 5, 6, 7, 8 с раствором едкого бария. Воздух, поступающий в прибор, освобождается от собственного углекислого

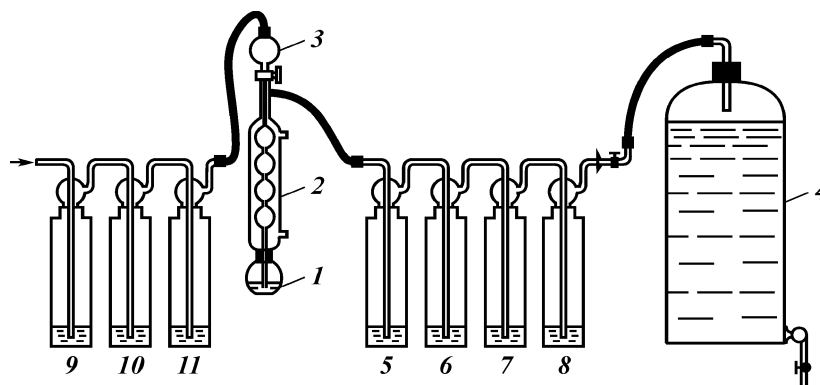


Рис. 12.3. Установка для определения содержания CO_2 объемным методом

газа при прохождении через три дрекселя 9, 10, 11 с раствором едкого натра. Стеклянные трубки всех дрекселей соединены встык эластичной резиновой трубкой.

Прибор перед использованием должен быть проверен в собранном виде на герметичность. Для этого наливают в реакционную колбу 50 см³ дистиллированной воды, в дрексели 5, 6, 7, 8 по 25 см³ раствора едкого бария и, включив аспиратор, просасывают воздух в течение 15–20 мин. Если раствор едкого бария остался прозрачным, без видимой мути, прибор пригоден для работы. В противном случае нужно тщательно осмотреть и смазать шлифы дрекселей, краник капельной воронки и проверить все соединительные трубки.

Для определения больших количеств CO₂ данный метод не пригоден.

Выполнение определения. Величина навески выбирается в зависимости от содержания карбонатов в породе, т.е. от ожидаемого количества CO₂. При CO₂ ~0,1 % навеска породы 3–5 г; при CO₂ ~1,0 % – 0,5 г; при CO₂ ~2–5 % – 0,2–0,3 г.

Навеску помещают в чистую реакционную колбу прибора. В дрексели 5, 6, 7, 8 вносят по 25 см³ раствора едкого бария, отмеренного бюреткой. Колбу соединяют с холодильником. В капельную воронку вливают 40 см³ 5%-ного раствора HCl, который выпускают через кран воронки по каплям в колбу с навеской. Кран у последнего дрекселя должен быть открытым. Когда вся кислота вылита, кран капельной воронки закрывают и начинают медленно нагревать содержимое колбы до кипения, которое продолжается 10–15 мин, после чего в момент прекращения прохождения пузырьков газа через поглотители быстро включают аспиратор, открыв при этом кран капельной воронки. В течение 30 мин – 1 ч воздух, свободный от углекислого газа, просасывают через систему поглотителей равномерно со скоростью 1–2 пузырька в 1 с. В последнем дрекселе раствор едкого бария должен оставаться прозрачным, что служит контролем полноты поглощения CO₂ реагентом в первых трех дрекселях.

После выполнения указанных операций поглощение CO₂ можно считать законченным. Тогда первый дрексель отключают, небольшим количеством воды быстро смывают раствор с внутренней трубки, добавляют индикатор фенолфталеин и закрывают дрексель пробкой с отверстием. Через отверстие в пробке пропускают конец бюретки с титрованным раствором щавелевой кислоты и оттитровывают не вступивший в реакцию едкий барий (до первого момента исчезновения окраски индикатора). Точно таким же образом титруют растворы и в

трех дрекселях, где образовался осадок карбоната или хотя бы раствор едкого бария помутнел.

Весьма удобно пользоваться раствором щавелевой кислоты, 1 см³ которого соответствует 1 мг СО₂, что облегчает вычисление результатов. В этом случае количество, уловленное раствором бария, легко определить по разности между объемом a раствора щавелевой кислоты, эквивалентного взятому раствору едкого бария (находят по соотношению растворов), и тем его объемом b , который действительно затрачен на титрование. Численное значение $(a - b)$ будет равно количеству миллиграммов СО₂ в навеске породы. Разделив найденное количество на 1000 и на вес навески и умножив на 100, получают содержание СО₂ в весовых процентах. Если раствор щавелевой кислоты имеет иной титр, то надо ввести необходимую поправку.

Рассчитывают содержание двуокиси углерода (в вес. %) (X_{CO_2}) по формуле

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{(a - b)T \cdot 100}{1000m},$$

где a — объем раствора щавелевой кислоты, эквивалентного взятому раствору едкого барита, см³; b — объем раствора щавелевой кислоты, израсходованного на титрование, см³; T — титр раствора щавелевой кислоты, выраженный в СО₂, мг/см³; m — навеска породы.

Для пересчета СО₂ на СО₃²⁻ полученный результат умножают на коэффициент 1,3635.

Пример. Для определения взята навеска породы 0,3504 г. На титрование избытка едкого бария пошло раствора щавелевой кислоты (см³): в дрекселе 5 — 26,70, в дрекселе 6 — 28,90, в дрекселе 7 — 30,10. Всего — 85,70.

Предварительно было установлено, что на титрование 25 см³ раствора едкого бария идет 31,5 см³ раствора щавелевой кислоты. На нейтрализацию едкого бария в трех дрекселях (по 25 см³ в каждом) пошло бы 31,5 · 3 = 94,5 см³ раствора щавелевой кислоты (a). В нашем примере на титрование избытка едкого бария израсходовано 85,70 см³ раствора щавелевой кислоты (b). Разница в объемах $(a - b)$ будет 94,50 — 85,70 = 8,80 см³.

Если 1 см³ щавелевой кислоты отвечает 1 мг СО₂, то в навеске 0,3504 содержится 8,8 мг СО₂, или 0,0088 г, что в пересчете на весовые проценты СО₂ составляет

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{0,0088 \cdot 10}{0,3504} = 2,51 \, \%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ОБМЕННЫХ (ПОГЛОЩЕННЫХ) КАТИОНОВ

Изучение состава поглощенных катионов в осадочных породах является сложной задачей, так как до сих пор не разработан достаточно надежный метод их определения. Способы определения обменных катионов основаны на их вытеснении из породы (или почвы) растворами солей. Полнота и скорость вытеснения зависят от вида иона-вытеснителя, концентрации его в растворе и pH раствора. Для вытеснения обменных катионов используется ион NH_4^+ , обладающий наибольшей энергией поглощения, в виде соли хлористого аммония (NH_4Cl).

Методические трудности при определении состава поглощенных катионов обусловлены присутствием в породе:

- 1) легкорастворимых солей;
- 2) труднорастворимых солей (карбонатов и сульфатов), которые в различной степени растворяются в применяемых реактивах-вытеснителях и в результате искажают действительное содержание обменных катионов.

Исключение влияния водорастворимых солей осуществляется различными путями.

В одной группе методов, в которых экстрагирующий раствор полностью растворяет водорастворимые соли, предусматривается внесение поправки на их содержание – из общего содержания иона в экстрагирующем растворе вычитается количество этого иона в вытяжке для определения водорастворимых солей. Однако при приготовлении водных вытяжек взаимодействие породы с водой вызывает переход в раствор не только легкорастворимых солей, но также способствует частично развитию обменных процессов между поглощенными ионами и водой, что ведет к уменьшению поглощенного комплекса. Причем в водную вытяжку переходят, в первую очередь, одновалентные ионы.

Меньшее искажение в составе водорастворимых солей и обменных катионов дает водно-спиртовая вытяжка. В этом случае в качестве растворителя берут 60 или 70 % этиловый спирт, который, будучи неполярной жидкостью, мало воздействует на породу и практически не растворяет гипс и карбонаты кальция.

Трудности определения состава поглощенных катионов в породах, содержащих примесь сульфатов и карбонатов щелочных металлов, связаны с тем, что применяемые реактивы-вытеснители поглощенных катионов в большей или меньшей степени растворяют эти соли. Возникает сложная

задача по разграничению Ca и Mg, перешедших в раствор за счет растворения карбонатов и сульфатов, и обменных Ca и Mg. Поэтому при проведении работ по определению состава обменного комплекса пород рекомендуется использовать различные методы в зависимости от карбонатности и загипсованности пород.

Реактивы. Аммоний хлористый NH_4Cl , 0,1 н раствор.

Спирт этиловый, 70 %. К 730 см³ 96 % этанола прибавить 270 см³ дистиллированной воды.

Реактив Пфеффера – 0,1 н раствор NH_4Cl растворить в 270 см³ дистиллированной воды и к полученному раствору прибавить 730 см³ 96 % этилового спирта. Для получения $\text{pH} = 7$ к реактиву добавляют по каплям концентрированный NH_4Cl и контролируют pH по бром-тимол синему. При $\text{pH} = 7$ окраска индикатора становится зеленой.

Концентрированная соляная кислота (HCl).

Приблизительно 0,02 н раствор HgNO_3 .

Раствор BaCl_2 .

Проведение определения

а) Метод Гедройца

Навеску 1–2 г осадка (породы) заливают 1 н раствором NH_4Cl в соотношении 1:50, встряхивают в течение получаса и затем оставляют на сутки. После отфильтровывания осадок обрабатывают раствором NH_4Cl до отрицательной реакции на Ca^{2+} . Объем фильтрата в колбе доводят до 500 см³. В фильтрате обычными методами определяли катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

Для пород с повышенной карбонатностью лучше использовать метод Пфеффера. Вытесняющим раствором при этом является 0,1 н раствор NH_4Cl в 70 % этиловом спирте с $\text{pH} = 7$.

б) Метод Пфеффера¹

Метод включает две последовательные стадии:

1. Перевод в раствор водорастворимых солей путем увлажнения навески породы до 20–40 % и отмывку солевой составляющей последовательными порциями 70 % этилового спирта

¹ Определение разработано на кафедре геохимии геологического факультета МГУ.

до отрицательной качественной реакции в экстрактах на хлор и сульфат-ион.

2. Последующее вытеснение обменных катионов 0,1 н раствором NH_4Cl в 70 % спирте при $\text{pH} = 7$ (реактивом Пфедффера).

Проведение определения

Навеску породы 5 г, пропущенной через сито с отверстиями 0,5 мм, помещают в центрифужную пробирку на 50–100 мл, увлажняют дистиллированной водой до 20–40 % (весовых), закрывают и оставляют на ночь. Степень увлажнения зависит от механического состава образца: для песков и супесей – 20 % или 1 мл воды; для легких и средних суглинков – 30 % или 1,5 мл воды; для тяжелых суглинков и глин – 40 % или 2 мл воды. Затем водорастворимые соли отмывают 70 % этанолом. Для этого в пробирку вносят по 10–15 мл спирта, содержимое перемешивают стеклянной палочкой и суспензию сразу центрифугируют в течение 10 мин при 2 тыс. об/мин. Такой прием повторяют несколько раз до отрицательной реакции на Cl^- и SO_4^{2-} .

После удаления водорастворимой составляющей породы производят вытеснение обменных катионов реактивом Пфедффера.

В центрифужные пробирки с породой вносят по 25 мл реактива Пфедффера, содержимое перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 30 мин. Затем суспензию центрифугируют в течение 5 мин при 2 тыс. об/мин. Надосадочную жидкость сливают в фарфоровые чашки и выпаривают на водяной бане. Такую операцию проводят три раза. Надосадочную жидкость переносят в те же чашки и выпаривают. Осадок в чашках прокалывают в муфеле при 350–400 (или на газовой горелке) до исчезновения белых паров хлористого аммония. Прокаленный осадок растворяют 2–3 каплями концентрированной HCl и горячей водой. Растворение проводят в два этапа:

1. Сначала добавляют в чашку 2–3 капли концентрированной HCl и приблизительно 10 мл горячей дистиллированной воды и, полученным раствором смачивают весь прокаленный осадок.

2. Затем добавляют еще 20–30 мл горячей дистиллированной воды. Получившийся раствор фильтруют в колбы на 250 мл, охлаждают, доводят до метки. В фильтрате определяют Ca , Mg , Na , K . При определении Ca и Mg , трилонометрически рекомендуется применять 0,01 н раствор трилона Б.

Обработка результатов

Для расчета концентрации обменных ионов проводят следующие операции:

в составе водной вытяжки определяют количество катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+),

из содержания катионов, определенных в составе хлор-аммонийной вытяжки, вычитают количество тех же катионов, перешедших в водную вытяжку,

разница между содержанием катионов в составе хлор-аммонийной и водной вытяжек, выраженная в мг-экв/100 г осадка (породы), – это содержание поглощенных катионов,

сумма поглощенных катионов, в мг-экв/100 г осадка, называется емкостью поглощения (обмена) породы.

Все расчеты проводятся на сухую породу, поэтому необходимо в каждом образце проводить определение влажности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ИК – СПЕКТРОМЕТРИИ

Диапазон определяемых концентраций нефтепродуктов от 50 до 10 000 мг/кг. Методика применяется для оценки степени загрязнения почв, пород, твердых отложений *нелетучими нефтепродуктами*.

Реактивы. Алюминия оксид, ч.д.а. Углерод четыреххлористый, ч.д.а.

Проверку чистоты CCl_4 проводят на ИК-анализаторе, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету CCl_4 . Если показание превышает 10 мг/дм³, то его очищают перегонкой или пропускают через генератор.

Приготовление градуировочных растворов. Градуировочные растворы готовят из ГСО, а также на основе трехкомпонентной смеси (ТКС) или на основе масла турбинного. Исходный раствор готовится с концентрацией 1000 мг/дм³: навеска 1,000 г нефтепродукта разбавляется до 1 дм³ CCl_4 .

Раствор 100 мг/дм³ для градуировки анализатора готовится разбавлением исходного раствора четыреххлористым углеродом.

Подготовка проб к анализу. Образцы породы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчают до 0,5 мм. Для анализа отбирают две параллельные навески.

Диапазоны содержания НП, мг/кг	Ниже 50	500–2000	Свыше 2000
Масса навески, г.....	5	1	0,5

Подготовка хроматографических колонок. В нижнюю часть вымытой и высушенной колонки помещают кусочек хлопковой ваты, в колонку вносят 5 г прокаленного при 600 °С оксида алюминия и промывают колонку CCl₄. Сорбент в колонке используют один раз.

Выполнение измерений

Навеску 0,50–5,0 г исследуемой пробы (в зависимости от содержания нефтепродуктов) помещают в колбу вместимостью 100 см³ с притертой стеклянной пробкой. Пробу почвы в колбе заливают 20 см³ CCl₄ и интенсивно встряхивают в аппарате для встряхивания проб в течение 1 ч.

Полученный экстракт фильтруют через фильтр Шотта (пористость 100) в бюкс и закрывают притертой крышкой. Экстракцию с последующим фильтрованием повторяют 2 раза с новыми порциями CCl₄ по 15 см³ в каждой. Экстракты объединяют в мерную колбу на 50 см³ и доводят объем до метки CCl₄.

После этого на приборе ориентировочно оценивают содержание нефтепродуктов. Показания прибора не должны быть более 90 мг/дм³. В случае превышения показания пипеткой отбирают аликвоту экстракта объемом 5 см³, помещают ее в мерную колбу на 25 см³ и доливают до метки CCl₄. Если показания прибора снова превышают 90 мг/дм³, процедуру разбавления повторяют. Разбавленный экстракт (в объеме 25 см³) пропускают через промытую CCl₄ хроматографическую колонку, отбрасывая первые 5 см³ элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор. Фиксируют показания прибора *a*, соответствующее содержанию нефтепродуктов в элюате (в мг/дм³).

Обработка результатов измерений

Содержание нефтепродуктов в почве (в мг/кг) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot b \cdot 50}{m},$$

где *a* – показание прибора, мг/дм³; *b* – разведение экстракта, раз; *m* – величина навески, г.

12.2. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Водная вытяжка характеризует количество и состав водорастворимых солей в осадке. Анализ содержания макро- и микрокомпонентов проводят, используя методики, применяемые при анализе воды.

Растворимость солей в воде, г/1 дм³ воды, при 20 °С (в %)

Кальцит CaCO_3	0,01 (0,001)
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,0 (0,2)
Галит NaCl	340 (26,4)
Сильвин KCl	340 (25,5)
Бишофит $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	545 (35,5)

Реактивы. Используют дистиллированную воду и реактивы, применяемые при определении компонентного состава воды.

Проведение анализа

5–50 г влажного осадка помещают в термостойкий стакан, заливают 100–150 см³ горячей дистиллированной водой и выдерживают при температуре 70÷80 °С в течение часа при частом помешивании и при периодическом доливании воды до первоначального уровня. Если осадок состоит, в основном, из легкорастворимой соли, то нет необходимости в длительном нагревании.

Раствор фильтруют через обеззоленный фильтр (белая лента), предварительно просушенный при температуре 105±5 °С до постоянного веса и взвешенный в мерную колбу вместимостью 250–500 см³. Нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр. Если фильтрат мутный, фильтруют еще раз через тот же фильтр. Фильтр с осадком промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион (реакция с AgNO_3) и SO_4^{2-} (реакция с BaCl_2), промывают хлороформом до отсутствия желтых ореолов, доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при 105±5 °С.

После охлаждения фильтрата до 20 °С объем его доводят до метки, перемешивают и затем берут калибровочными пипетками аликвотные части для определения отдельных компонентов. В фильтрате определяют K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , J^- , Br^- и пр. (в зависимости от поставленной задачи).

Фильтр с промытым нерастворимым остатком высушивают при 105 ± 5 °С до постоянного веса. Высушивать фильтр удобно в предварительно взвешенном бюксе, в который его помещают в сложенном виде.

Обработка результатов

Содержание нерастворимого в воде осадка B (в %) рассчитывают по формуле

$$B = (b_1 - b_2) \cdot 100 / m,$$

где b_1 – масса фильтра с осадком, г; b_2 – масса фильтра доведенная до постоянного веса, г; m – масса осадка, взятого для анализа в пересчете на сухое вещество, г.

Содержание каждого компонента в объеме водной вытяжки рассчитывают по формулам, приведенным в методиках:

$$a = b \cdot n \cdot K \cdot \mathcal{E} \cdot V / (1000 \cdot V_1),$$

где b – объем раствора титранта, пошедшего на титрование, см³; n – нормальность титранта; K – поправочный коэффициент нормальности титранта; $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса определяемого компонента, мг; V – общий объем водной вытяжки, см³; V_1 – объем водной вытяжки, взятый для титрования, см³.

Содержание каждого компонента в осадке X (в %) пересчитывается с учетом влажности на сухое вещество по формуле

$$X = a \cdot 100 / m,$$

где a – массовая доля компонента в пробе, г; m – масса осадка в пересчете на сухое вещество, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Определение содержания хлоридного иона всеми принятыми химическими методами фактически является определением суммарного содержания галогенов ($\text{Cl}^- + \text{Br}^- + \text{I}^-$). Существенное преобладание хлоридного иона позволяет проводить пересчет на содержание хлоридов, пренебрегая погрешностью на содержание йодидов и бромидов. Определение принято проводить методом argentометрического (метод Мора) или меркурометрического титрования.

Проведение анализа

К аликвотной части водной вытяжки объемом прибавляют несколько капель индикатора 10 % раствора K_2CrO_4 и титруют

при энергичном перемешивании 0,1 н раствором AgNO_3 до появления не исчезающего розового окрашивания.

Обработка результатов

Расчет содержания хлор-иона X_{Cl^-} (в вес. %) производится по формуле

$$X_{\text{Cl}^-} = \frac{a \cdot T \cdot K \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где a – объем раствора AgNO_3 , израсходованного на титрование, см^3 ; T – титр раствора AgNO_3 , выраженный в Cl^- , $\text{г}/\text{см}^3$; K – поправка на титр; V_1 – объем мерной колбы, см^3 ; V – объем пипетки, см^3 ; m – навеска, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ

В большинстве случаев карбонаты в осадках представлены углекислым кальцием и магнием и при приготовлении водной вытяжки остаются в нерастворимом остатке водной вытяжки. Если в водной вытяжке обнаружено присутствие карбонат-бикарбонатных ионов, то при расчете солевого состава их следует связать ионом натрия, так как карбонаты натрия легко растворимы в воде.

Проведение анализа

На определение берут в коническую колбу 50–100 см^3 , прибавляют 1%-ный раствор фенолфталеина и осторожно, по каплям, титруют 0,1 н или 0,05 н раствором HCl до обесцвечивания. Имеющийся в растворе карбонатный ион переходит при этом в гидрокарбонатный. Отмечают объем израсходованной кислоты. Далее к тому же раствору прибавляют 2–3 капли 0,1 % раствора индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором HCl до перехода желтой окраски в слабо-розовую (оранжевую).

Обработка результатов

Расчет содержания карбонатного и гидрокарбонатного ионов в весовых процентах ($X_{\text{CO}_3^{2-}}$ и $X_{\text{HCO}_3^-}$) производится по следующим формулам:

$$X_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{2a \cdot T_1 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V};$$

$$X_{\text{HCO}_3^-} = \frac{(b - a) \cdot T_2 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем 0,1 н или 0,05 н раствора HCl, израсходованного на титрование с фенолфталеином, см³; b – объем 0,1 н или 0,05 н раствора HCl, израсходованного на титрование с метиловым оранжевым, см³; T_1 – титр раствора HCl, выраженный в CO₃²⁻, г/см³; T_2 – титр раствора HCl, выраженный в HCO₃⁻, г/см³; V_1 – объем мерной колбы, см³; m – навеска рассола, г; V – объем водной вытяжки, см³.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Количественное содержание SO₄²⁻ при любых его концентрациях в водной вытяжке производится обычно весовым методом.

Проведение анализа

После титрования карбонатов и гидрокарбонатов в раствор добавляют 1 мл HCl (1:1) до сильноокислой реакции и нагревают до кипения. Одновременно в другой стакан помещают 10–15 см³ 10%-ного раствора хлористого бария (BaCl₂) и также нагревают до кипения. Горячий раствор BaCl₂ вливают струйкой в горячий анализируемый раствор, перемешивают и выдерживают на водяной бане 1–2 ч. Проверяют на полноту осаждения сульфатов и затем фильтруют через плотный фильтр, предварительно обваренный кипятком. Промывают горячей водой до отсутствия в промывных водах реакции на хлоридный ион. Фильтр высушивают, затем озоляют в предварительно взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают осадок до постоянного веса при 500–600 °С.

Параллельно с определением содержания SO₄²⁻ ставят глухой опыт с дистиллированной водой. В воду вносят все реактивы в том же количестве, как и в анализируемый раствор.

Обработка результатов

Содержание SO₄²⁻ (в вес. %) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(a - b) \cdot 0,4114 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – вес осадка BaSO₄; b – вес осадка в глухом опыте, г;

0,4114 – коэффициент пересчитанный с BaSO_4 на SO_4^{2-} ; V_1 – объем мерной колбы, см^3 ; m – навеска, г; V – объем пипетки, см^3 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Проведение анализа

Для определения содержания кальция в водной вытяжке 50 см^3 исследуемого раствора помещают в коническую колбу, добавляют 2 см^3 10%-ного раствора едкого калия, до $\text{pH} = 10 \div 12$ единиц, прибавляют в качестве индикатора 0,2–0,3 г сухой смеси мурексида с K_2SO_4 и титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски из малиновой в фиолетовую. Изменение окраски происходит постепенно, титровать лучше на белом фоне в присутствии “свидетеля” – заведомо перетитрованной пробы, фиолетовый цвет, которой не вызывает сомнений.

Обработка результатов

Содержание иона кальция $X_{\text{Ca}^{2+}}$ (в вес. %) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{a \cdot T \cdot K \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование; T – титр раствора трилона, выраженный в Ca^{2+} , г/ см^3 ; K – поправка на титр; V_1 – объем мерной колбы; m – навеска, г; V – объем пипетки, см^3 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Проведение анализа

Для определения содержания магния в присутствии кальция в две конические колбы отбирают равные аликвотные части водной вытяжки (по 50 см^3). В одной колбе оттитровывают ион кальция (как это показано ранее), во второй – определяют сумму ионов кальция и магния. Для этого в колбу с отобранной пробой приливают 5 см^3 аммиачного буферного раствора для создания устойчивого $\text{pH} = 10 \div 12$ единиц. Добавляют на кончике шпателя сухой хромоген-черный, предварительно растер-

тый с NaCl. Далее титруют 0,05 н раствором трилона Б при сильном перемешивании. В эквивалентной точке окраска индикатора становится ярко-голубой.

Обработка анализа

Содержание иона магния $X_{\text{Mg}^{2+}}$ (в вес. %) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование суммы $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, см^3 ; b – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование Ca^{2+} , см^3 ; T – титр раствора трилона Б, выраженный в Mg^{2+} , $\text{г}/\text{см}^3$; V_1 – объем мерной колбы, см^3 ; m – навеска, г ; V – объем пипетки, см^3 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Определение выполняют методом фотометрии пламени или атомно-абсорбционной спектроскопии.

Расчет проводится по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100 \cdot V}{m},$$

где a – показания прибора; V – объем водной вытяжки, приготовленной из навески соли; m – навеска соли.

При анализе водной вытяжки допустимо также определять натрий по разности между суммой анионов и катионов ($\text{Na}^+ = (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+)$), выраженной в мг-экв/100 г осадка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Определение сухого остатка водной вытяжки производится для контроля правильности полученных анализом данных (суммы растворенных солей) и для определения общего содержания гигроскопической и кристаллизационной воды, перешедшей в раствор в результате растворения при приготовлении водной вытяжки.

При правильно выполненном анализе сумма найденных ионов должна быть близка к величине сухого остатка, выражен-

ного в процентах к навеске пробы осадка. Определение сухого остатка производится из аликвотной части водной вытяжки по следующей методике.

Выполнение анализа

Определение сухого осадка производят выпариванием солевого раствора с добавкой избытка карбоната натрия (допустимо использовать фторид натрия). Эти реагенты связывают ионы магния и кальция в малорастворимые устойчивые при температуре высушивания безводные средние соли.

В фарфоровую чашку насыпают химически чистую безводную соду в тройном количестве к ожидаемому весу сухого остатка и сушат в сушильном шкафу при температуре 160 °С до постоянного веса. Во взвешенную чашку с содой осторожно вводят несколько кубиков дистиллированной воды, чтобы смочить соду. Затем вливают отмеренную часть водной вытяжки, не более 25 см³. Чашку помещают на водяную баню и раствор упаривают досуха. Сухой остаток осторожно растирают и высушивают в вытяжном шкафу при 160–180 °С до постоянного веса.

Полученные осадки гигроскопичны, поэтому охлаждать их надо в эксикаторе, а взвешивание производить, по возможности, быстро.

Обработка анализа

По разности между 100 % и суммой сухого остатка X_{CO} и нерастворимого остатка X_{HO} находят содержание воды $X_{\text{H}_2\text{O}}$, выраженных в процентах:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - (X_{\text{CO}} + X_{\text{HO}}).$$

12.3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖКИ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖКИ

Приготовление солянокислой вытяжки производится в 2-х случаях.

1) Когда анализируемый осадок (порода), наряду с легкорастворимыми, содержит в больших количествах малорастворимые или практически нерастворимые в воде компоненты, кото-

рые при приготовлении водной вытяжки остаются в нерастворимом остатке (карбонаты щелочно-земельных металлов, сульфаты и др.). Для количественного определения этих компонентов проводят определение солянокислой вытяжки из нерастворимого в воде остатка.

2) Когда содержание легкорастворимых солей в анализируемой соли мало, главная масса ее состоит из малорастворимых или нерастворимых в воде солей. В этих случаях готовят солянокислую вытяжку непосредственно из навески пробы, минуя водную вытяжку.

Солянокислая вытяжка предназначена для целевого перевода в раствор всех растворимых в соляной кислоте металлов, причем с таким расчетом, чтобы в наименьшей степени подвергнуть разложению (переходу в раствор) силикатную часть породы. Поэтому для получения солянокислой вытяжки рекомендуется применять разбавленную соляную кислоту (5%-ный раствор HCl) при нагревании, не достигая кипения раствора.

Следует иметь в виду некоторую условность результатов анализа солянокислой вытяжки.

Во-первых, силикатные минералы иногда могут быть частично затронуты растворением, причем оно может быть неконгруэнтным: тогда катионы перейдут в раствор, а кремниевая кислота той части силиката, которая подвергалась разложению, останется в нерастворимом в кислоте остатке в виде геля; во-вторых, могут иметь место явления катионного обмена – водород кислоты способен замещать натрий, калий, магний и кальций глинистой части осадка (если она присутствует). Поэтому в солянокислой вытяжке нередко оказывается больше Ca^{2+} и Mg^{2+} , чем может быть связано найденным анализом количеством SO_4^{2-} , а также определенным из отдельной навески количеством карбонатного иона. В таких случаях приходится относить избыток Ca^{2+} и Mg^{2+} к силикатной части породы.

Реактивы. Кислота соляная (HCl) – 5–10 %. 120–240 см³ концентрированной кислоты доводят до объема 1 дм³. Вода дистиллированная. При анализе компонентного состава используют реактивы, применяемые при анализе воды.

Проведение анализа

Навеску оставшегося после водной вытяжки осадка обрабатывают 100 см³ 5–10 % раствором соляной кислоты в течение 1–1,5 ч при нагревании на водяной бане до 70–80 °С, постоян-

но перемешивая (не доводя до кипения). Затем фильтруют в мерную колбу через предварительно доведенный до постоянного веса фильтр (белая лента).

Нерастворившуюся в соляной кислоте часть, оставшуюся на фильтре, промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой. (Проба на присутствие железа: к отобранной в пробирку промывной жидкости, добавляют несколько кристаллов сухого роданистого аммония. В присутствии ионов железа раствор приобретает розовое окрашивание). Промывают до отрицательной реакции на железо слабым раствором соляной кислоты. Затем продолжают промывать осадок горячей водой до отрицательной реакции на хлор (проба с AgNO_3).

Если солянокислая вытяжка сильно окрашена, значит в ней присутствуют в большом количестве полуторные окислы.

Обработка результатов

По разности в массах фильтра с осадком и пустого вычисляют содержание нерастворимого в HCl остатка (в %)

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot m_4 \cdot 100}{m_3 \cdot m},$$

где m – масса исходного осадка с учетом влажности, г; m_1 – масса фильтра, г; m_2 – масса фильтра с нерастворимым в HCl остатком, г; m_3 – масса осадка, нерастворимого в воде, взятая для получения солянокислой вытяжки, г; m_4 – общая масса нерастворимого в воде остатка, г.

АНАЛИЗ СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖКИ

Объем фильтрата в колбе с солянокислой вытяжкой приводят к фиксированному объему (доводят до метки) и определяют в нем двух- и трехвалентное железо, щелочно-земельные металлы (обычно – кальций и магний при необходимости – стронций и барий), сульфаты, в зависимости от специфики работ – тяжелые металлы и другие составляющие, используя для работы те же методики, что и при определении состава водной вытяжки.

При определении кальция и магния методом трилонометрического титрования необходимый для анализа объем жидкости доводят до нейтральной реакции буферным раствором, используя универсальную индикаторную бумагу. Затем проводят анализ.

Обработка результатов

Массовую долю компонента (в г) в общем объеме фильтра-та рассчитывают по формуле

$$a = \frac{b \cdot n \cdot K \cdot \mathcal{E} \cdot V}{V_1},$$

где b – объем раствора титранта, пошедшего на титрование аликвоты, см³; n – нормальность титранта; K – поправочный коэффициент нормальности титранта; $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса определяемого компонента; V – общий объем солянокислой вытяжки, см³; V_1 – объем аликвоты, см³.

Содержание компонента в пересчете на сухое вещество исходного осадка (в %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot m_4 \cdot 100}{m_3 \cdot m},$$

где a – массовая концентрация компонента, г/пробе; m – масса исходного остатка, пересчитанная на сухое вещество, г; m_3 – масса нерастворимого в воде остатка, взятая для получения солянокислой вытяжки, г; m_4 – общая масса нерастворимого в воде остатка, г.

В варианте, когда весь нерастворимый в воде остаток обрабатывают соляной кислотой, содержание X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{m}.$$

Пример. В солянокислой вытяжке проведено определение массовой концентрации железа. Масса исходного осадка, пересчитанная на сухое вещество $m = 9,3$ г; общая масса нерастворимого в воде остатка $m_4 = 5,3$ г; масса нерастворимого в воде остатка, взятая для получения солянокислой вытяжки $m_3 = 2,0$ г; массовая концентрация железа ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) $a = 0,03$ г/в пробе. Содержание железа в пересчете на сухое вещество навески

$$X = \frac{0,03 \cdot 5,3 \cdot 100}{2 \cdot 9,3} = 0,85 \, \%.$$

В связи с тем, что двухвалентное железо, присутствующее в осадке, в процессе получения водной вытяжки, сушки и т.д. окисляется до трехвалентного, определение железа рекомендуется проводить непосредственно из исходного осадка. 1–5 г влажного осадка помещают в стакан, добавляют 2–3 см³ кон-

центрированной соляной кислоты, нагревают, разбавляют водой, фильтруют в мерную колбу ($V = 100, 200 \text{ см}^3$), доводят до метки. Далее поступают как в проведении анализа.

Обработка результатов

Массовую концентрацию железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) в пересчете на сухое вещество осадка рассчитывают по формуле (в %)

$$X = \frac{a \cdot M \cdot V \cdot K \cdot \Xi \cdot 100}{1000 \cdot m V_1},$$

где a – объем трилона Б, пошедшего на титрование, см^3 ; M – молярность трилона Б; Ξ – эквивалентная масса железа; V – общий объем солянокислотной вытяжки, см^3 ; m – масса навески осадка с учетом влажности, г; V_1 – объем пипетки, см^3 .

СУММАРНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Реактивы. Азотная кислота, концентрированная.

Аммиак 10%-ный.

Индикатор метиловый красный.

Проведение анализа

Из подготовленной солянокислой вытяжки отбирают в термостойкий стакан 25 см^3 приготовленного раствора, добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты HNO_3 для перевода закисного железа в окисное. Пробу выдерживают на водяной бане, или горячей плите 1–1,5 ч (не кипятить!), затем охлаждают. Большую часть кислоты в растворе нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака; получившийся слабокислый раствор нагревают до кипения. Затем вновь осторожно добавляют раствор аммиака до изменения окраски индикатора метилового красного (или до легкого исчезающего запаха аммиака).

Выделившемуся осадку гидроокисей дают отстояться в теплом месте в течение нескольких минут и горячий раствор фильтруют через беззольный фильтр (белая лента) методом декантации.

Осадок 3–4 раза промывают горячим раствором 2 % NH_4OH , постепенно нанося на фильтр. Далее на фильтре несколько раз промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с AgNO_3).

Фильтр с осадком, содержащим полуторные окислы, подсушивают, озоляют и прокаливают до постоянного веса. Если осадок содержит много алюминия, то прокаливание производят при возможно более высокой температуре, около 1000 °С; если осадок представляет в основном окись железа, тогда при 800 °С.

Обработка результатов

Суммарное содержание полуторных окислов $X_{R_2O_3}$ (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{R_2O_3} = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – вес прокаленного осадка, г; V_1 – объем мерной колбы, см³; m – навеска пробы, г; V – объем солянокислой вытяжки, взятой на определение, см³.

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe₂O₃ И Al₂O₃

Проведение анализа

Если представляет интерес раздельное определение окисей алюминия и железа, то прокаленный и взвешенный осадок полуторных окислов сплавляют в фарфоровом тигле с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в дистиллированной воде, подкисленной серной кислотой. В полученном растворе восстанавливают железо тем или иным методом и оттитровывают его раствором марганцевокислого калия (KMnO₄). Результат представляют в форме Fe₂O₃.

Содержание окиси железа $X_{Fe_2O_3}$ (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{Fe_2O_3} = \frac{a \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем титрованного раствора KMnO₄, см³; T – титр раствора KMnO₄, выдержанный в Fe₂O₃, г/см³; V_1 – объем мерной колбы, см³; m – навеска пробы, г; V – объем солянокислой вытяжки, взятой на определение, см³.

Содержание Al₂O₃ определяют по разности между процентными содержаниями суммы полуторных окислов и Fe₂O₃.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe_2O_3 И FeO

Трилон Б образует с Fe^{3+} прочное внутрикомплексное соединение при $\text{pH} = 1 \div 3$. В этой области pH ионы двухвалентного железа, кальция, магния, марганца, алюминия и т.д. с трилоном не реагируют.

В качестве индикатора при определении содержания трехвалентного железа употребляется роданистый калий или сульфосалициловая кислота, последняя дает более четкий переход окраски титруемого раствора в эквивалентной точке.

Чтобы определить содержание Fe^{2+} , присутствующего в пробе вместе с Fe^{3+} , его после определения Fe^{3+} , окисляют в трехвалентное.

Проведение анализа

Отбирают пипеткой 10–25 см^3 солянокислой вытяжки в коническую колбу на 250 см^3 . Раствор нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до изменения цвета и до начала выделения в осадок гидратов окисей, которые растворяют несколькими каплями разбавленной (1:10) соляной кислоты. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 100 см^3 , затем опускают в него полоску индикаторной бумаги “конго” и прибавляют по каплям разбавленную HCl до изменения цвета индикаторной бумаги.

Раствор нагревают до 60–70 °С, прибавляют 3 капли 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, титруют при хорошем перемешивании 0,05 н раствором трилона Б до перехода фиолетово-красного цвета испытуемого раствора в желтый или почти до обесцвечивания (при малом содержании железа).

Определение содержания Fe^{2+} выполняют в том же растворе, в котором определяли трехвалентное Fe .

Колбу с раствором вновь нагревают до 60–70 °С, прибавляют около 0,1 г пиросульфата аммония или натрия для окисления Fe^{2+} . Если в растворе имелось Fe^{2+} , то он вновь окрашивается в фиолетовый цвет.

Тогда производят второе титрование так же как указано выше.

Обработка результатов

Содержание окиси железа $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{a \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V},$$

где a – объем раствора трилона Б, израсходованного на первое титрование, см³; T – титр раствора трилона Б, выраженный в Fe₂O₃, г/см³; V_1 – объем мерной колбы, см³; m – навеска, г; V – объем пипетки, см³.

Содержание закиси железа X_{FeO} (в вес. %) вычисляют по формуле

$$X_{\text{FeO}} = \frac{(b - a)T \cdot 0,8998 \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где b – общий объем раствора трилона Б, израсходованного на два титрования, см³; 0,8998 – коэффициент пересчета с Fe₂O₃ на FeO. Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

Произведение $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 0,8998$ является титром раствора трилона Б, выраженным в FeO.

АНАЛИЗ НЕРАСТВОРИМОГО В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ОСТАТКА

Если нерастворимая часть невелика и не имеет специального интереса, то ее высушивают и взвешивают. Содержание выражают в процентах к весу навески пробы и представляют под названием нерастворимого остатка.

Нерастворимый в соляной кислоте остаток обычно состоит из силикатов, кварца, сульфидных минералов. Анализ его производят обычными методами силикатного анализа (подробное описание метода можно найти в руководствах по анализу силикатов).

Иногда в солях встречаются нерастворимые в кислоте сульфидные минералы (чаще пирит), которые при приготовлении солянокислой вытяжки остаются в нерастворимом остатке.

В специальных случаях химика интересует состав осадка нерастворимого в соляной кислоте. Анализ компонентного состава нерастворимого осадка после приготовления солянокислой вытяжки производится химическими методами, принятыми при проведении силикатного анализа, спектральным или атомно-абсорбционным методами, а минералогический состав определяют методами рентгено-фазового, термометрического анализов или визуально под микроскопом.

ПЕРЕСЧЕТ ИОННОГО СОСТАВА ВОДНОЙ И СОЛЯНОКИСЛОЙ ВЫТЯЖЕК ИЗ ОСАДКОВ В СОЛЕВУЮ ФОРМУ

Валовой анализ осадков дает содержание отдельных ионов независимо от того, в виде какого соединения эти ионы входят в состав осадка. Выявление соединений, в форме которых эти ионы находятся в осадке, и определение их количественных соотношений представляют самостоятельную задачу.

Для решения этой задачи в основу расчета берут данные валового анализа. Содержание в осадке тех или других минералов вычисляют с помощью расчетных коэффициентов, отражающих эквивалентные веса элементов или соединений.

Зная качественный состав осадков с грубой количественной оценкой, можно в большинстве случаев вычислить содержание в породе отдельных минералов по данным валового анализа.

Если главную массу осадка составляют легкорастворимые соли, а малорастворимые присутствуют лишь в небольших количествах, можно ограничиться анализом состава водной вытяжки и провести пересчет данных анализа ионного состава водной вытяжки в солевую форму.

Пересчет данных анализа водной вытяжки в солевую форму

Пересчет данных ионного анализа в соли выполняется в определенном порядке, отражающем, в известной мере, последовательность выделения солей при концентрировании минерализованной воды.

Расчет солевого состава породы по данным химического анализа водной вытяжки начинают с вычисления содержания сульфата кальция. Это обусловлено тем обстоятельством, что при приготовлении водной вытяжки карбонаты кальция и магния практически полностью остаются в нерастворимом в воде остатке.

Проводят пересчет данных анализа, выраженных в г- % ионов в мг-экв- % форму.

В зависимости от соотношения содержания ионов кальция и сульфатов имеют место четыре основных схемы пересчета.

Рассмотрим каждую схему в отдельности.

Схема 1. Содержание иона кальция в водной вытяжке эквивалентно содержанию сульфат-иона ($\mathfrak{E}_{\text{Ca}^{2+}} = \mathfrak{E}_{\text{SO}_4^{2-}}$).

Порядок связывания ионов в соли (в мг-экв- %) следующий:



- 2) $\text{Mg}^{2+} = \text{Cl}_{(\text{Mg})}^- = \text{MgCl}_2$;
- 3) $\text{K}^+ = \text{Cl}_{(\text{K})}^- = \text{KCl}$,
- 4) $\text{Cl}^- - [\text{Cl}_{(\text{Mg})}^- + \text{Cl}_{(\text{K})}^-] = \text{Cl}_{(\text{Na})}^-$;
- 5) $\text{Cl}_{(\text{Na})}^- = \text{Na}^+ = \text{NaCl}$.

Схема 2. Содержание иона кальция больше, чем, содержание сульфат-иона ($\vartheta_{\text{Ca}^{2+}} > \vartheta_{\text{SO}_4^{2-}}$).

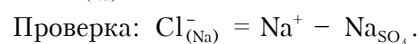
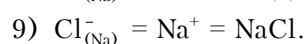
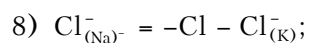
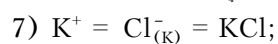
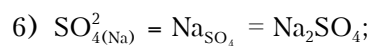
- 1) $\text{SO}_4^{2+} = \text{Ca}_{(\text{SO}_4)}^{2+} = \text{CaSO}_4$;
- 2) $\text{Ca}^{2+} - \text{Ca}_{(\text{SO}_4)}^{2+} = \text{Ca}_{(\text{Cl})}^{2+}$;
- 3) $\text{Ca}_{(\text{Cl})}^{2+} = \text{Cl}_{(\text{Ca})}^- = \text{CaCl}_2$;
- 4) $\text{Mg}^{2+} = \text{Cl}_{(\text{Mg})}^- = \text{MgCl}_2$;
- 5) $\text{Cl}_{(\text{K})}^- = \text{KCl}$;
- 6) $\text{Cl}_{(\text{Na})}^- = \text{Cl}^- - [\text{Cl}_{(\text{Ca})}^- + \text{Cl}_{(\text{Mg})}^- + \text{Cl}_{(\text{K})}^-]$;
- 7) $\text{Cl}_{(\text{Na})}^- = \text{Na}^+ = \text{NaCl}$.

Схема 3. Содержание суммы ионов кальция и магния меньше, чем, содержание сульфат-иона ($\vartheta_{\text{Ca}^{2+}} + \vartheta_{\text{Mg}^{2+}} > \vartheta_{\text{SO}_4^{2-}}$).

- 1) $\text{Ca}^{2+} = \text{SO}_{4(\text{Ca})}^{2-} = \text{CaSO}_4$;
- 3) $\text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_{4(\text{Ca})}^{2-} = \text{SO}_{4(\text{Mg})}^{2-}$;
- 4) $\text{SO}_{4(\text{Mg})}^{2-} = \text{Mg}_{(\text{SO}_4)}^{2+} = \text{MgSO}_4$;
- 6) $(\text{Mg}^{2+} - \text{Mg}_{(\text{SO}_4)}^{2+}) = \text{Mg}_{(\text{Cl})}^{2+}$;
- 7) $\text{Mg}_{(\text{Cl})}^{2+} = \text{Cl}_{(\text{Mg})}^- = \text{MgCl}_2$;
- 8) $\text{K}^+ + \text{Cl}_{(\text{K})}^- = \text{KCl}$;
- 9) $\text{Cl}^- - [\text{Cl}_{(\text{Mg})}^- + \text{Cl}_{(\text{K})}^-] = \text{Cl}_{(\text{Na})}^-$;
- 10) $\text{Cl}_{(\text{Na})}^- = \text{Na}^+ = \text{NaCl}$.

Схема 4. Содержание суммы ионов кальция и магния меньше, чем, содержание сульфат-иона ($\vartheta_{\text{Ca}^{2+}} + \vartheta_{\text{Mg}^{2+}} < \vartheta_{\text{SO}_4^{2-}}$).

- 1) $\text{Ca}^{2+} = \text{SO}_{4(\text{Ca})}^{2-} = \text{CaSO}_4$;
- 3) $\text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_{4(\text{Ca})}^{2-} = \text{SO}_{4(\text{Mg})}^{2-}$;
- 4) $\text{SO}_{4(\text{Mg})}^{2-} = \text{Mg}_{(\text{SO}_4)}^{2+} = \text{MgSO}_4$;
- 5) $\text{SO}_{4(\text{Na})}^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - (\text{SO}_{4(\text{Ca})}^{2-} + \text{SO}_{4(\text{Mg})}^{2-})$;



В случае, если в составе водной вытяжки найдены карбонатно-бикарбонатные ионы, их связывают с ионом натрия.

Пересчет данных анализа солянокислой вытяжки в солевую форму

Как и в предыдущем случае, расчет солевого состава целесообразно вести исходя из результатов анализа, выраженных в мг-экв- % форме.

По предложенной схеме в составе солянокислой вытяжки определяют Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Исходя из этих соображений, возможно рассчитать количество CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Содержание бикарбонатов определяют из отдельной навески, или расчетным путем, считая, что разницу между катионами кальция, магния, железа и анионом сульфата из солянокислой вытяжки можно отнести к карбонатам щелочно-земельных металлов.

В случае, если анализировали водную и солянокислую вытяжку, рассчитанные соли суммируют и пересчитывают в форму мг- %.

Выше уже упоминалось о некоторой условности расчета состава солянокислой вытяжки, в том числе состава солей.

Г л а в а 13

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ ПО СОВМЕСТИ- МОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ПОРОД ПРИ ЗАКАЧКЕ ПРОМСТОКОВ

13.1. УСЛОВИЯ СОВМЕСТИМОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ВОДАМИ ПЛАСТА-КОЛЛЕКТОРА

Подземное захоронение сточных вод является одним из видов пользования недрами, цель которого – предотвращение загрязнения земной поверхности, открытых водоемов и пресных подземных вод жидкими промышленными, сельскохозяйственными и коммунально-бытовыми отходами. На предприятиях газовой отрасли метод подземного захоронения промышленных сточных вод широко распространен на месторождениях севера Тюменской области – основном газодобывающем районе страны, на Оренбургском, Астраханском месторождениях, а также на подземных хранилищах газа (ПХГ), расположенных не только в традиционных нефтегазодобывающих регионах, но и далеко за их пределами в районах – крупных потребителях газа, которыми являются большие города и промышленно развитые территории.

Распространение этого метода утилизации сточных вод на газовых объектах объясняется исключительно благоприятными условиями, в которых производится закачка: наличием мощной водонапорной системы, небольшой глубиной, высокими коллекторскими свойствами пород принимающего пласта, снижением давления в водонапорной системе и подъемом газоводяного контакта при отборе газа, существованием надежных водоупоров в подстилающих и перекрывающих породах.

Захоронение сточных вод в глубокие горизонты требует серьезных обоснований технической невозможности или экологической нецелесообразности обезвреживания сточных вод на поверхности земли с обязательным учетом их совместимости с

пластовыми водами и вмещающими породами пласта-коллектора. Причем оба указанных условия должны быть отражены в заключении специализированной научно-технической организации (РД 51-31323949-48–2000). Кроме того, сточные воды практически не поддаются современным методам очистки по причине высокого содержания, большого разнообразия минеральных и органических веществ.

Совместимость – это способность смеси жидкостей сохранять в течение длительного времени свой химический состав, не выделяя из раствора твердые неорганические соединения. Если после смешивания двух или нескольких жидкостей образуется твердая фаза, то эти жидкости называют несовместимыми. Смешивание несовместимых жидкостей является одной из главных причин выпадения осадка.

Выпадение осадка происходит в том случае, если концентрация в растворе вещества или иона, образующего осадок, превышает равновесную концентрацию. Чем выше степень пересыщения, тем скорее произойдет выделение осадка. При этом основными малорастворимыми неорганическими солями, выпадающими в осадок, являются карбонаты и сульфаты кальция (CaCO_3 – кальцит, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс, CaSO_4 – ангидрит). Выпадению этих солей сопутствует осаждение солей стронция, бария, некоторых радиоактивных веществ, сингенетичных кальцию, соли которых также имеют малую растворимость. Кроме того, возможно выпадение солей железа, особенно в случае, если один из смешиваемых растворов содержит сероводород, образующих осадок FeS .

При утилизации промышленных сточных вод в водоносный пласт смешивание происходит между закачиваемыми стоками и подземными водами, принимающего пласта-коллектора.

Состав и минерализация пластовых подземных вод в пределах одного месторождения – величина постоянная. Состав сточных вод, подлежащих утилизации, варьирует в широких пределах в зависимости от разнообразных факторов, влияющих на их формирование: количества поднятых на поверхность вместе с газом подземных вод, выпадающих осадков, состава отработанных технических жидкостей и т.д., поэтому при проведении закачек состав сточных вод подлежит обязательному анализу.

При несовместимости сточных и пластовых вод происходит выпадение солей, что приводит к коагуляции порового пространства пласта-коллектора. Причем последствия коагуляции наиболее сильно проявляются в призабойной зоне пласта в радиусе примерно один метр.

Методы определения совместимости жидкостей делятся на экспериментальные, химико-аналитические и теоретические. Аналитические методы основаны на сравнении реального состава исследуемых смесей и сводятся к тестам, проводимым в серии стаканов (пробирок). Методы теоретического прогноза возможного солеотложения сводятся к расчету количества основных малорастворимых солей – карбонатов и сульфатов кальция, коагулирующих породы, которые могут выпасть из раствора при смешивании нескольких жидкостей. В основе их лежат известные зависимости, установленные на моделях и природных материалах. Те же зависимости лежат и в основе компьютерных программ прогноза солеотложения.

При этом важно помнить следующее правило: воды различных химических типов практически всегда несовместимы друг с другом независимо от минерализации каждого из смешиваемых растворов. Для предотвращения солеотложения нужно избегать смешивать между собой воды, относящиеся к разным химическим типам.

Расчетные методики определения возможного выпадения из раствора карбонатов и сульфатов кальция приводим ниже.

13.2. МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЫПАДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Приводим способы прогнозирования солеотложения для природных систем, применяемые нами в работе.

Отложения карбоната кальция

Возможность образования твердого осадка карбоната кальция и его количество контролируется карбонатным равновесием, отражающим соотношение CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} , зависящее от величины pH раствора. Метод прогнозирования отложения карбоната кальция, разработанный Стиффом и Девисом, выражает показатель образования соли в виде – величины SL. У нас в стране принято выражение “индекс стабильности”, который обозначают буквами – IS.

$$\text{SL} = \text{IS} = \text{pH}_{\text{факт}} - \text{pH}_s = \text{pH} - (\text{pCa} + \text{pAlk} + \text{K}),$$

где $\text{pH}_{\text{факт}}$ получают при анализах воды; pH_s определяют, как значение pH, который будет иметь вода, насыщенная CaCO_3 , и определяемое, в дальнейшем, как сумма $\text{pCa} + \text{pAlk} + \text{K}$; pCa

является антилогарифмом концентрации ионов Ca^{2+} ; pAlk является антилогарифмом общей щелочности, которая равна концентрации ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Рис. 12.4 позволяет с легкостью определить pCa и pAlk , выраженный в мг/дм^3 .

Величина K является эмпирической константой, которая зависит от температуры и общей солености воды. Значения K определялись путем проведения тщательных лабораторных исследований, что и явилось основным научным достижением Стиффа и Дэвиса (рис. 12.5).

Ионная сила раствора I рассчитывается как сумма концентраций (мг/дм^3) с учетом соответствующих коэффициентов пропорциональности по уравнению:

$$I = (2,2C_{\text{Na}^+} + 5C_{\text{Ca}^{2+}} + 8,2C_{\text{Mg}^{2+}} + 1,4C_{\text{Cl}^-} + 0,8C_{\text{HCO}_3^-} + 2,1C_{\text{SO}_4^{2-}}) \cdot 10^{-5}.$$

Значения показателя образования соли CaCO_3 интерпретируют следующим образом:

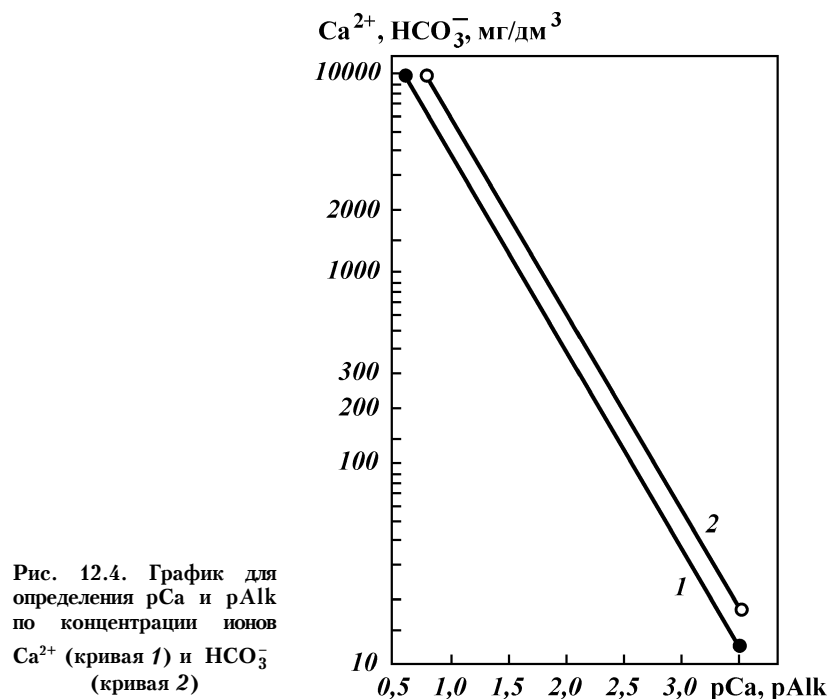


Рис. 12.4. График для определения pCa и pAlk по концентрации ионов Ca^{2+} (кривая 1) и HCO_3^- (кривая 2)

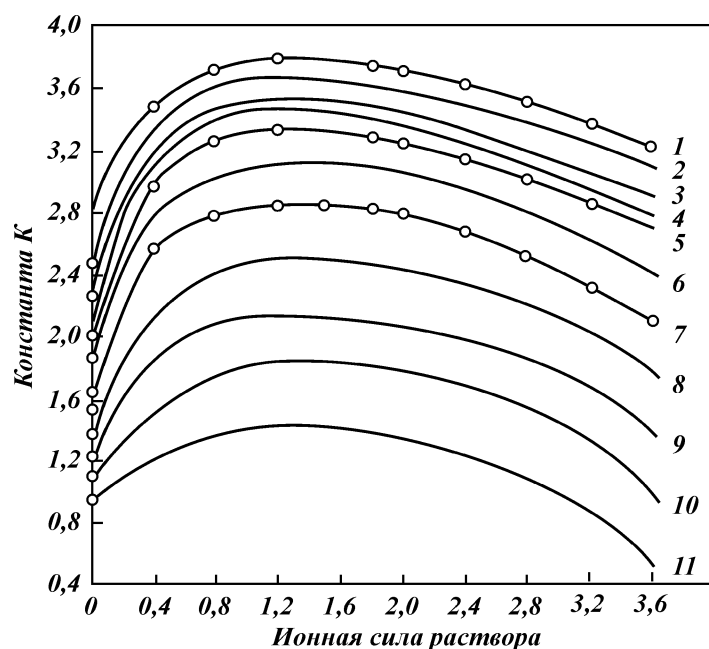


Рис. 12.5. Зависимость величины K от ионной силы раствора при температурах, °С:
 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 25; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50; 8 – 60; 9 – 70; 10 – 80;
 11 – 90

$Sl < 0$ – вода ненасыщена, солеобразование не является вероятным;

$Sl = 0$ – вода находится в состоянии равновесного насыщения карбонатом кальция;

$0 < Sl < +1$, вода слегка пересыщена, может происходить солеобразование;

$Sl = > 1$ – вода пересыщена, вероятно солеобразование.

За показатель соленасыщения принимают также – “индекс стабильности”, который обозначают символом $Ist = 2pH_s - pH$.

При $Ist > 8,7$ – вода агрессивная, осадок $CaCO_3$ не образуется,

$8,7 > Ist > 6,9$ – среднеагрессивная,

$6,9 > Ist > 6,4$ – стабильная,

$6,4 > Ist > 3,7$ – из воды выделяется осадок $CaCO_3$,

$3,7 > Ist$ – вода сильно пересыщена $CaCO_3$, образуется осадок.

Для прогнозирования солеобразования $CaCO_3$ необходимо выполнить следующие действия:

аналитически определить содержание ионов Ca^{2+} и сумму щелочных ионов – $\text{Alk}(\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-)$ в мг/дм^3 ;
 определить pCa и pAlk , используя рис. 12.4;
 рассчитать общую ионную силу;
 по рис. 12.5 определить K , отмечая значение общей ионной силы для требуемой температуры и считывая значение K по левой вертикальной шкале;
 определить $\text{pHs} = \text{pCa} + \text{pAlk} + K$;
 получить из анализа воды фактическое значение pH ;
 определить $\text{SI} = \text{pH} - \text{pHs}$;
 определить $\text{ISt} = 2\text{pHs} - \text{pH}$.
 Способ, разработанный для CaCO_3 , позволяет провести качественный прогноз и не обеспечивает количественную оценку возможных объемов отложения солей.

Отложения сульфата кальция

Исследования применимости расчетных методик для прогноза выпадения сульфата кальция показали, что наиболее удобной является следующая методика.

1. Концентрация CaSO_4 в воде обозначается как $|\text{CaSO}_4|$, она равна меньшей из двух полученных при анализе воды концентраций ионов Ca^{2+} или SO_4^{2-} в мг-экв/дм^3 . Избыток общего иона (ИОИ) равен разности между концентрациями ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в мг-экв/дм^3 . Избыток общего иона оказывает влияние на снижение растворимости CaSO_4 в воде.

2. Ионы натрия и магния, присутствующие в воде, могут ассоциироваться с сульфатными ионами. Они называются необщими ионами и вызывают повышение растворимости в воде. Сумма ионов Na^+ и Mg^{2+} , определенные при анализе воды и выраженные в мг-экв/дм^3 , обозначается NM .

3. Рассчитывают отношение $R = \text{NM}/\text{ИОИ}$. Отметим, что R определяется NM и ИОИ в соответствии с их влиянием на растворимость CaSO_4 .

4. Рассчитывают эмпирическую константу растворимости по формуле

$$K_s = |\text{CaSO}_4| - R.$$

5. Интерпретация K_s .

Если $K_s < 6$, то вода не насыщена относительно CaSO_4 при температуре 60°C . Использовать расчет растворимости по п. 6.

Если $K_s > 9$, то вода пересыщена CaSO_4 при температуре 60°C . Использовать расчет растворимости по п. 7.

Таблица 13.1

**Зависимость коэффициента растворимости
CaSO₄ от температуры**

Температура, °C	Коэффициент растворимости CaSO ₄ при давлении 1 бар*
30	1,30
40	1,15
50	1,05
60	1,00
70	0,95
80	0,90
90	0,82
100	0,75
110	0,67
120	0,55
130	0,47

* Растворимость CaSO₄ при 60 °C возрастает приблизительно на 3,3 % при увеличении давления выше атмосферного на каждые 7 МПа.

6. Если K_s имеет значение от 6 до 9, то вода находится в состоянии близком к насыщению CaSO₄. При $R > K_s$ использовать расчет по п. 7, при $R < K_s$ $[CaSO_4]$ приблизительно равна растворимости при 60 °C и $Sl = 0$.

7. Для ненасыщенных вод ($K_s < 6$) следует проводить расчет по уравнению:

$$S_{60} = [CaSO_4] \cdot (936/NM + NM/2808),$$

где S_{60} примерно равна растворимости CaSO₄ в воде при 60 °C и атмосферном давлении, выраженной в мг-экв/дм³.

Для насыщенных или пересыщенных вод ($K_s > 6$) определить $M = R/[CaSO_4]$.

При $M > 0,12$ принимают $S_{60} = 1,2 K_s$; при $M < 0,12$ принимают $S_{60} = 0,68 K_s$.

Для получения значения растворимости при температурах, отличных от 60 °C, растворимость умножают на соответствующий коэффициент из табл. 13.1.

Показатель образования соли $Sl = [CaSO_4] - \text{растворимость}$.

Если Sl имеет отрицательное значение, вода является ненасыщенной, и не должно происходить образование соли. Числовое значение соответствует количеству мг-экв/дм³ дополнительно CaSO₄, которое может раствориться в воде при температуре, для которой произведен расчет.

Если Sl имеет положительное значение, то вода пересыщена и число соответствует количеству мг-экв/дм³ соли CaSO₄, которая может осадиться из воды при температуре для которой произведен расчет.

Таблица 13.2

**Расчет солеотложения для подземных вод
газоконденсатных месторождений (мг/дм³, мг-экв/дм³)**

Состав жидкости	АГКМ, пласто- вая вода	УГКМ, пласто- вая вода, К ₂ С	УГКМ, пласто- вая вода, К ₁ V
pH	8,6	8,5	8,0
K ⁺ +Na ⁺	56850/2472	6907/299	2761/119
Ca ²⁺	1179/59	496/10	117/6
Mg ²⁺	358/30	72/6	8/0,7
Cl ⁻	89513/2525	11092/313	3688/104
SO ₄ ²⁻	440/9	13/0,3	7/0,2
CO ₃ ²⁻	120/4	10/0,3	0
HCO ₃ ⁻	1373/23	88/1,4	1293/21,2
Сумма ионов	149844/5118	18353/630	7847/251
<i>Прогноз отложения CaCO₃</i>			
Общая ионная сила (м)	2,60944	0,3219	0,1190
K	3,60	3,1	2,65
pCa	1,35	2,1	2,60
pAlk	1,40	2,9	1,65
pHs	6,35	8,1	6,90
IS	2,25	0,4	1,1
IS _t	4,10	7,7	5,7
Заключение	Из воды выделя- ется осадок CaCO ₃	Вода ненасыще- на. Солеотложе- ние не является вероятным	Вода пересыще- на. Вероятно выделение осад- ка CaCO ₃
<i>Прогноз отложения CaSO₄</i>			
CaSO ₄	9,16	0,27	0,15
ИОИ	49,6	9,5	5,6
NM	2501,5	304,9	119,6
R	50,4	32,1	21,3
Ks	-41,3	-31,8	-21,6
S ₆₀	11,6	0,86	1,18
S ₃₀	15,0	1,1	1,5
SI	-5,86	-0,85	-1,38
Заключение	Вода ненасыщена по гипсу		

Для ориентировочных расчетов предлагается способ сравнения табличных произведений растворимости солей с произведением его фактических концентраций, рассчитанных в той же размерности. Если произведение фактических концентраций (ПК), полученных на основе химического анализа солеобразующих ионов (в нашем случае ионов кальция и сульфатов) меньше произведения растворимости (ПР), вода не насыщена и сульфатами кальция и осаднения происходить не будет и наоборот. Пример расчета солеотложения для пластовых вод Уренгойского и Астраханского месторождений приведен в табл. 13.2.

13.3. ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПЛАСТОВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Для определения совместимости сточных и пластовых вод проводят серию экспериментальных исследований. Для этого подготавливают смеси “стоки – пластовая вода” в отношениях 1:99, 5:95, 10:90, 20:80, 50:50, энергично встряхивают и дают отстояться. Через 1–3 сут проводят анализ образовавшейся жидкой фазы на следующие компоненты: pH, HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Рассчитывают теоретическое содержание искомых ионов в смесях, как в случае, если бы солеотложение не произошло (табл. 13.3) и сравнивают их с фактическими.

Понижение содержания компонентов относительно расчетных указывает на участие компонента в процессе солеотложе-

Таблица 13.3

Прогноз солеотложения смеси сточной и пластовой сеноманской воды
(мг-экв/дм³) на Уренгойском газоконденсатном месторождении

Состав жидкости	Количество сточной воды в смеси, %				
	1 %	5 %	10 %	50 %	100 %
pH	8,5	8,3	8,0	7,7	6,2
K ⁺ +Na ⁺	295,8	284,1	269,5	150,6	2,1
Ca ²⁺	9,9	9,5	9,0	5,2	0,4
Mg ²⁺	5,9	5,7	5,4	3,2	0,4
Cl ⁻	310	297,6	282,1	157,3	1,3
SO ₄ ²⁻	0,2	0,3	0,3	0,2	0,03
HCO ₃ ⁻	1,4	1,4	1,5	1,5	1,6
Сумма	623,6	598,6	567,8	318,0	5,8
Прогноз выпадения карбоната кальция					
K	0,32	0,31	0,29	0,16	1,8
pCa	2,4	2,5	2,6	2,7	3,7
pAlk	2,9	3,0	3,1	2,8	2,8
pHs	5,6	5,8	6,0	5,7	9,3
SI	2,9	2,5	2,0	2,0	-3,1
ISt	2,74	3,22	3,97	3,62	12,4
Заключение	Вода сильно пересыщена, идет интенсивное солеобразование		Возможно выпадение осадка		Вода ненасыщена по CaCO ₃ , выпадение не происходит
Прогноз отложений сульфата кальция					
Соотношение ПК-ПР	ПК < ПР				
Заключение	Отложение сульфата кальция не прогнозируется				

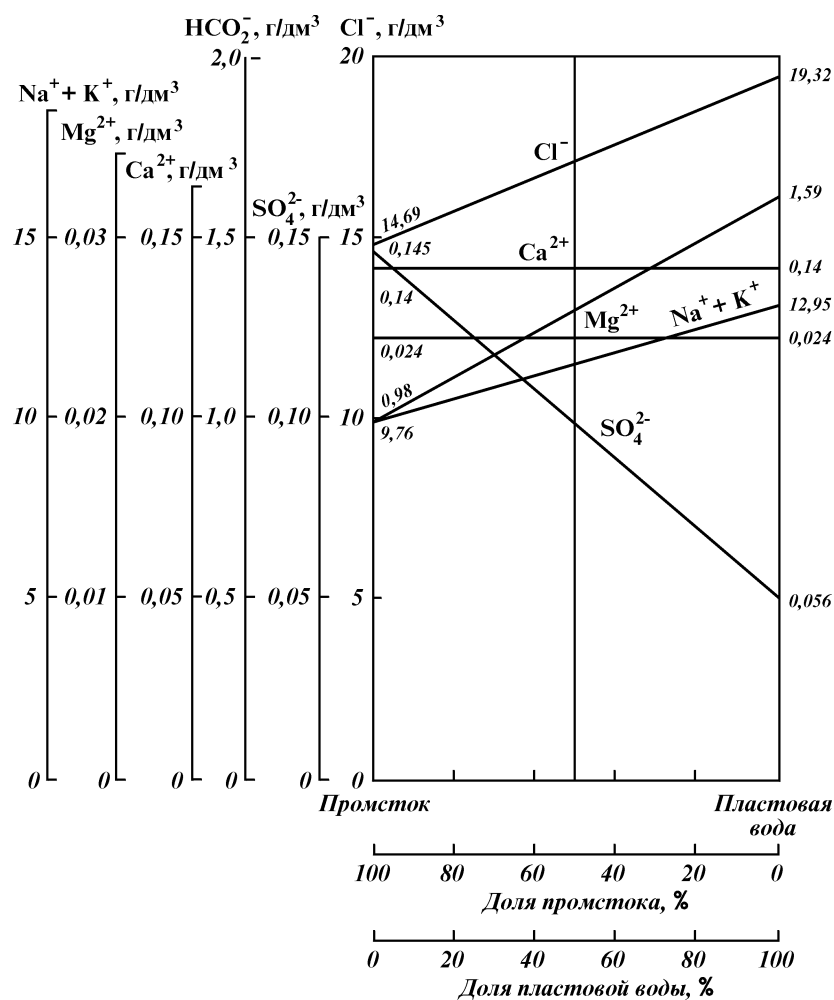


Рис. 12.6. График смешения "промсток – пластовая вода"

ния. При этом отсутствие видимого осадка не означает, что процесс образования солей не происходит.

Предлагаемая методика является прогнозной, так как позволяет наблюдать процесс солеобразования, когда видимого отложения солей еще не фиксируется.

Для расчета теоретических концентраций удобно использовать формулу:

$$A = (xa + yb) : 100,$$

где A – концентрация искомого компонента в смеси, мг/дм³; a – количество этого же компонента в пластовой воде; b – в сточной воде; x, y – соотношения смешиваемых жидкостей, %. Для этой же цели применяют график смешения жидкостей в системе “промсток – пластовая вода” (рис. 12.6).

Соотношение теоретических и фактических концентраций ионов позволяет судить о составе осадка, образовавшейся на ранней стадии солеобразования, когда солеотложения еще не произошло. В случае, если солеотложение произошло и возможно отобрать выпавшую твердую фракцию солей, можно провести прямое определение состава выпавших солей (по стандартным методикам).

Пример прогнозных расчетов выпадения солей при смешивании сточной и пластовой воды на Уренгойском месторождении приведен в табл. 13.3.

13.4. ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПОРОД ПРИНИМАЮЩЕГО ПЛАСТА И СТОЧНЫХ ВОД

Процессы взаимодействия закачиваемых стоков с пластом-коллектором зависят от термобарических условий, существующих в пласте, литологической характеристики, минералогического состава, фильтрационно-емкостных свойств, состава обменных катионов и величины емкости поглощения породы, слагающей пласт.

В пластовых условиях подземная система “вода – порода” находятся в состоянии химического равновесия. В процессе закачки промстоков при существенной разнице в концентрациях компонентов стока и воды из пласта-коллектора происходит смещение равновесия между твердой и жидкой фазами с возможным химическим взаимодействием между ними.

Взаимодействие сточных вод с породой может быть проверено на серии опытов. По изменению аналитических концентраций компонентов в жидкой фазе можно судить о динамике и направленности процессов, происходящих при взаимодействии сточных вод и вмещающей породы. При необходимости применяют микроскопическое исследование осадка.

Уменьшение минерализации подземной воды под влиянием более пресных стоков может вызвать увеличение набухаемости глинистых минералов, снижение фильтрационных свойств.

Это характерно для пород, содержащих большое количество глин (монтмориллонита) при низких концентрациях двухвалентных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) в закачиваемых стоках.

Вода с низкой минерализацией не вызывает набухания и, соответственно, не уменьшает проницаемость пласта, если 10 % и более из общей суммы катионов стока принадлежат кальцию и магнию:

$$100 \cdot ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) / ([\text{Na}^{+}] + [\text{K}^{+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) \geq 10 \%,$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Na}^{+}]$, $[\text{K}^{+}]$ – концентрации катионов, мг/дм³.

В пластовых условиях, в присутствии породы, реакции смешения могут отличаться от лабораторных, поэтому рекомендуется проводить программное моделирование процессов для реальных условий с использованием программы GIBBS, реализованной Ю.В. Шваровым, Д.В. Гричуком с учетом теоретических основ геохимии природных вод.

УДК 553.98:556.3

ББК 33.36

Г 46

**Книга выпущена при содействии
ОАО “Газпром” и ООО “ВНИИГаз”**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

доктор геолого-минералогических наук *С.Э. А.И. А.И.А.*
канд. геолого-минералогических наук *И.С. А.А. - А.И.А. С.А. - А.У.А.А.А.*

Авторы:

В.П. ИЛЬЧЕНКО, Т.В. ЛЕВШЕНКО, Н.М. ПЕТУХОВА, А.А. АБРАМОВ,
В.С. ГОНЧАРОВ, М.Г. ГОРЬКОВЕНКО, С.Н. ДАВЫДЕНКО,
И.Л. КУРБАТОВ, В.С. МЕРЧЕВА, И.П. ОВЧИННИКОВ, И.Л. ОСАДЧАЯ,
Т.П. СИДЯЧЕВА, С.А. ТАРАН, В.Т. ЦАЦУЛЬНИКОВ

Гидрохимические нефтегазовые технологии / В.П. Иль-
Г 46 ченко, Т.В. Левшенко, Н.М. Петухова и др. – М.: ОАО
“Издательство “Недра”, 2002. – 382 с.: ил.
ISBN 5-8365-0096-7

Цель создания книги состоит в обобщении опыта работы химико-аналитических подразделений ОАО “Газпром” и создании сборника унифицированных методик анализа состава вод и осадков, адаптированных для объектов газовой промышленности.

Рассмотрены современные гидрогеохимические технологии, применяемые для решения нефтегазопромысловых, промысловых и экологических задач, стоящих перед газовой отраслью.

Включены традиционные классические методики, на которые имеется соответствующая регламентирующая документация с внесением в них ряда корректив, а также новые разработки, выполненные ведущими химико-аналитическими подразделениями ОАО “Газпром”.

Для специалистов химико-аналитических центров газовой отрасли, а также для широкого круга читателей, интересующихся проблемами гидрогеохимии.

Hydrochemical Oil and Gas Technologies / V.P. Il'chenko, T.V. Levshenko, N.M. Petukhova and others.

The purpose of this book is to generalize the operation experience of chemical and analytical departments in GAZPROM JSC and to publish the work collecting the unified methods of analyzing the structure of water and residues, which are adapted to gas industry facilities.

Also given are the present day hydrogeochemical technologies used for solving problems in oil and gas exploration, field, and ecology, which face the gas industry now.

The book contains the description of conventional classic methods, which have corresponding regulation documents with necessary corrections; also discussed are new techniques developed by leading chemical and analytical departments in GAZPROM.

Advisable for specialists engaged in chemical and analytical centers of gas industry as well as for wide area of readers interested in hydrogeochemical problems.

ISBN 5-8365-0096-7

© Коллектив авторов, 2002
© Оригинал-макет. ООО
“Недра-Бизнесцентр”, 2002
© Оформление. ОАО
“Издательство “Недра”, 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Нефтегазовая гидрогеология на рубеже веков	8
Глава 2. Роль и место гидрохимии в развитии гидрогеологических исследований на объектах ОАО "Газпром"	30
2.1. Гидрогеохимический контроль, как универсальный метод наблюдения за процессами, происходящими при разработке месторождений	30
2.2. Основные типы вод на объектах газовой промышленности	31
2.3. Применение программ термодинамического моделирования для контроля за составом подземных вод на объектах ОАО "Газпром"	49
2.4. Развитие процессов солеотложения при разработке газовых и газоконденсатных месторождений	56
Глава 3. Особенности определения состава природных и сточных вод на газовых промыслах	61
3.1. Оценка качества аналитических методик	61
3.2. Источники ошибок при применении разработанных методических документов на газовых объектах	66
3.3. Методические рекомендации по отбору, обработке и хранению проб воды	69
3.4. Реактивные индикаторные средства для многоэлементного качественного тестирования воды в полевых условиях	77
3.5. Организация лабораторных работ	79
Глава 4. Методы определения физико-химических характеристик воды	90
4.1. Определение концентрации водородных ионов (рН)	90
4.2. Определение плотности	92
4.3. Определение механических примесей	95
4.4. Определение сухого остатка	97
Глава 5. Методы определения общего химического состава воды	99
5.1. Определение хлоридов	99
5.2. Определение щелочности (общей и ее форм)	106
5.3. Определение сульфатов	110
5.4. Определение общей жесткости кальция и магния	116
5.5. Определение суммы натрия и калия и общей минерализации расчетным методом	122
5.6. Определение железа	125
Глава 6. Методы определения растворенных газов	132
6.1. Определение сероводорода, гидросульфидов, сульфидов	132
6.2. Определение агрессивной углекислоты	139
6.3. Определение растворенного кислорода	141
6.4. Определение химического потребления кислорода (ХПК)	146
6.5. Определение биохимического потребления кислорода (БПК)	150
Глава 7. Методы определения микрокомпонентного состава воды	154
7.1. Определение йода и брома	154
7.2. Определение ионов аммония	164
7.3. Определение нитратов	168
7.4. Определение кремниевой кислоты	171
7.5. Определение фосфатов	175
7.6. Определение бора	178
7.7. Определение бария	184
7.8. Определение ртути	186
7.9. Определение мышьяка	189

7.10. Определение ванадия	192
Глава 8. Методы определения состава растворенной органики	196
8.1. Определение органического углерода	196
8.2. Определение фенолов	198
8.3. Определение бензола и его гомологов	204
8.4. Определение слабых органических кислот	209
8.5. Определение нафтеновых кислот	217
8.6. Определение нефтепродуктов	222
8.7. Определение меркаптанов	228
Глава 9. Методы определения содержания техногенных примесей	233
9.1. Определение метанола	233
9.2. Определение диэтиленгликоля	240
9.3. Определение моноэтаноламина	247
9.4. Определение синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ)	250
9.5. Определение ингибиторов коррозии	255
Глава 10. Универсальные методы определения состава воды	263
10.1. Определение металлов эмиссионным и атомно-абсорбционным методами	263
10.2. Определение металлов методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивной плазмой	272
10.3. Определение элементов методом ионометрии	274
10.4. Определение компонентного состава вод методом проточно-инжекционного анализа	280
10.5. Тестовые наборы для многокомпонентных экспрессных определений состава вод	291
10.6. Экспрессное определение компонентного состава воды с помощью спектрофотометра SQ-118	291
10.7. Экспрессное определение компонентного состава вод методом рефлектометрии	292
10.8. Определение многокомпонентного состава воды анализатором "Капель"	293
10.9. Определение метанола и диэтиленгликоля в воде методом газовой хроматографии	295
10.10. Определение изотопного состава жидкостей	298
Глава 11. Методы интерпретации результатов определения состава вод	307
11.1. Химические типы подземных вод	307
11.2. Методы пересчета ионного состава вод в солевую форму	309
Глава 12. Особенности определения состава осадков, отобранных на газовых промыслах	314
12.1. Методы анализа состава осадков	314
12.2. Проведение анализа водной вытяжки	337
12.3. Проведение анализа солянокислой вытяжки	343
Глава 13. Гидрохимические приемы и методы проведения работ по совместимости жидкостей и пород при закачке промстоков	354
13.1. Условия совместимости промышленных сточных вод с водами пласта-коллектора	354
13.2. Методы прогнозирования выпадения неорганических солей	356
13.3. Проведение лабораторных испытаний совместимости пластовых и сточных вод	362
13.4. Проведение лабораторных испытаний совместимости пород принимающего пласта и сточных вод	364
Заключение	366
Приложение 1. Извлечение из перечня методик, внесенных в государственный "Реестр методик количественного химического анализа" на 1.11.99 г.	367
Приложение 2. Перечень действующих международных стандартов (ISO) по определению содержания компонентов в природных водах	373
Список литературы	376

Приложение 1

**Извлечение из перечня методик, внесенных в государственный
“Реестр методик количественного химического анализа” на 1.11.99 г.**

Показатель	Методика определения	Источник, ПНДФ
Аммоний ион	Методика выполнения измерения массовой концентрации ионов аммония в очищенных сточных водах фотометрическим методом с реактивом Нессле-ра	14.1.1–95
	Методика выполнения измерений массовой концентрации аммония в пробах хозяйственно-питьевых и природных вод ионометрическим методом в проточно-инжекционном и проточном режимах на анализаторе “ПИА-ИОН”	14.1:2:4.85–96
Алюминий	Методика выполнения измерений содержания алюминия в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с сульфохромом	14.1:2.93–97
Анионы	Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорида, нитрита, сульфата, нитрата, фторида, фосфата в пробах природной, питьевой и сточной воды с использованием капиллярного электрофореза “КАПЕЛЬ”	14.1:2:4.157–99
	Методика выполнения измерения массовых концентраций ионов нитритов, нитратов, хлоридов, фторидов, сульфатов, фосфатов в пробах питьевой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии	14.1:2:4.132–98
	Методика выполнения измерений массовых концентраций анионов йода, брома и роданидов в пробах питьевых и сточных вод методом ионной хроматографии	14.1:2:4.148–99
БПК	Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПК _{полн}) в поверхностных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных вод	14.1:2:3:4.123–97
Взвешенные вещества	Методика выполнения измерений содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом	14.1.110–97
Висмут	Методика выполнения измерений массовой концентрации висмута в природных и сточных водах фотометрическим методом	14.1:2.51–96

Продолжение прил. 1

Показатель	Методика определения	Источник, ПНДФ
Гидрокарбонаты	Методика выполнения измерений содержания гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом	14.2.99–97
Жесткость	Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом	14.1:2.98–97
Железо	Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфасалициловой кислотой	14.1:2.50–96
Кадмий	Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизином	14.1:2.45–96
Кальций	Методика выполнения измерений содержания кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом	14.1:2.95–97
Кобальт	Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью	14.1:2.44–96
Марганец	Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония	14.1:2.61–96
	Методика выполнения измерений содержания марганца в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с формальдегидом	14.1:2.103–97
Медь	Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитикарбаматом свинца	14.1:2.48–96
Металлы	Методика выполнения измерений массовой концентрации меди, свинца, цинка, хрома, никеля, марганца, железа и ванадия в природных, сточных и питьевых водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии	14.1:2:4.13–95

Продолжение прил. 1

Показатель	Методика определения	Источник, ПНДФ
Металлы	Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, свинца, цинка и хрома в пробах природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии	14.1:2.22–95
	Методика выполнения измерений массовых концентраций магния, кальция и стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии	14.1:2:4.137–98
	Методика выполнения измерения массовых концентраций натрия, калия, лития и стронция в питьевых, природных и сточных водах методом пламенно-эмиссионной спектроскопии	14.1:2:4.138–98
	Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии	14.1:2:4.140–98
	Методика выполнения измерения массовых концентраций кадмия, свинца, меди, никеля, кобальта и цинка в сточных водах атомно-абсорбционным методом с концентрированием на ДЭТАТА-фильтрах	14.1.83–96
	Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов (кадмия, меди, свинца, никеля, хрома, кобальта, железа, марганца, цинка, титана, алюминия) в пробах питьевой, природной и сточной воды атомно-абсорбционным методом с электрометрической атомизацией	14.1:2:4.134–98
	Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов (28 элементов) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в питьевой, природной, сточной водах и атмосферных осадках	14.1:2:4.135–98
Молибден	Методика выполнения измерения массовых концентраций молибдена в природных и сточных водах фотометрическим методом с роданидом аммония	14.1:2.47–96

Продолжение прил. 1

Показатель	Методика определения	Источник, ПНДФ
Метанол	Методика выполнения измерения содержания метанола в пробах природной и очищенных сточных вод фотометрическим методом с хромотроновой кислотой	14.1:2.102–97
Мышьяк	Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитикарбаматом серебра	14.1:2.49–96
Нефтепродукты	Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИНС	14.1:2.5–95
Никель	Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксином	14.1.46–96
	Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости “Флюорат-02”	14.1:2:4.67–96
Нитраты	Методика выполнения измерения массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой	14.1:2.4–95
Нитриты	Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса	14.1:2.3–95
Олово	Методика выполнения измерений массовой концентрации олова в природных и сточных водах фотометрическим методом с фенилфлуораном	14.1:2.55–96
Анионактивные ПАВ	Методика выполнения измерений массовой концентрации анионактивных ПАВ в пробах сточных вод экстракционно-фотометрическим методом	14.1.15–95
Катионные ПАВ	Методика выполнения измерений массовой концентрации катионных ПАВ в пробах сточных вод экстракционно-фотометрическим методом	14.1.16–95
Неионогенные ПАВ	Методика выполнения измерений массовой концентрации неионогенных ПАВ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с фосфорновольфрамовой кислоты	14.1:2.115–97 (взамен 14.1.14–95)

Продолжение прил. 1

Показатель	Методика определения	Источник, ПНДФ
Перманганатная окисляемость	Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных вод титриметрическим методом	14.2:4.154–99
рН водородный показатель	Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом	14.1:2:3:4.121–97
Растворенный кислород	Методика выполнения измерений содержания растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом	14.1:2.101–97
Роданиды	Методика выполнения измерений массовых концентраций роданидов в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом	14.1:2:4.156–99
Ртуть	Методика выполнения измерений массовой конденсации ртути в природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (“методом холодного пара”)	14.1:2.21–95
Свинец	Методика выполнения измерений массовой концентрации свинца в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном	14.1:2.54–96
Сероводород, сульфиды и тиосульфаты	Методика выполнения измерения массовых концентраций сульфит, сульфат и тиосульфат ионов в природных и сточных водах, технологических растворах методом ионной хроматографии	14.1:2.82–96
	Методика выполнения измерений содержания сероводорода и сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с N, N-диметил-п-фенилендиамином	14.1:2.109–97
Сульфаты	Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-иона в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом	14.1:2.159–2000
	Методика выполнения измерений содержания сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод титрованием солью бария в присутствии ортанилового К	14.1:2.108–97
Сурьма	Выполнение измерений массовой концентрации сурьмы в природных, питьевых и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтаметрии	14.1:2:4.12–95

Продолжение прил. 1

Показатель	Методика определения	Источник, ПНДФ
Сухой остаток	Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом	14.1:2.114–97
Уран	Методика выполнения измерений массовой концентрации урана в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе “Флюорат-02”	14.1:2.38–95
Фенолы	Методика выполнения измерений суммарных содержаний летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки	14.1:2.104–97
	Методика выполнения измерений суммарных содержаний летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром	14.1:2.105–97
Формальдегид	Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в природных и сточных водах фотометрическим методом	14.1:2.84–96
Хлор активный	Методика выполнения измерений массовой концентрации “активного хлора” в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом	14.1:2.113–97
Хлориды	Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод меркуриметрическим методом	14.1:2.111–97
	Методика выполнения измерений содержаний хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом	14.1:2.96–97
ХПК	Методика выполнения измерений массовой концентрации химически потребляемого кислорода в пробах природных и сточных вод бихроматно-потенциометрическим методом	14.1:2.19–95
Фосфаты	Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой	14.1:2.112–97
	Методика выполнения измерений содержаний фосфата общего в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом после окисления персульфатом	14.1:2.106–97

Продолжение прил. 1

Показатель	Методика определения	Источник, ПНДФ
Фитоциды	Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-ионов в пробах хозяйственно-питьевых и природных водах ионометрическим методом в проточно-инфекционном и проточном режимах на анализаторе "ПИА-ИОН"	14.2:4.87–96
Хром	Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом	14.1:2.52–96
Цианиды	Методика выполнения измерений массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с пиридин-бензиадином	14.1:2.53–96
Цинк	Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с дити-зоном	14.1:2.60–96
Рекомендации	Рекомендации. ГИС. Смеси аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения	МИ 2334–95
	Рекомендации. ГИС. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа	МИ 2335–95

Приложение 2

**Перечень действующих международных стандартов (ISO)
по определению содержания компонентов в природных водах**

Показатель	Методика определения	Номер международного стандарта, (ISO)
Азот аммонийный	Титриметрическое определение	5664–84
	Потенциометрическое определение	6778–84
	Спектрометрический метод	7150–84
Алюминий	Спектрофотометрическое определение	10566–94
	Атомно-абсорбционное определение	12020
Анионы. Определение содержания бромидов, хлоридов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов в сточных водах		10304–2–95

Продолжение прил. 2

Показатель	Методика определения	Номер международного стандарта, (ISO)
Бораты	Спектрометрический метод	9390–90
БПК	Фотометрическое, спектрометрическое определение	5815
Бромиды	Стандартный метод определения	10304–2
Гидрокарбонаты	Метод обратного титрования	9562–89
Жесткость	Комплексонометрическое титрование	6059–84
Железо	Фотометрическое определение	6332–88
	Атомно-абсорбционное определение	5961–85
Калий	Пламенно-эмиссионное спектрометрическое определение	9961–3
	Атомно-абсорбционное определение	9964–2
Кальций	Титриметрическое определение	6058–84
	Атомно-абсорбционное определение	7980–86
Кобальт	Атомно-абсорбционное определение	8288
Магний	Титриметрическое определение	6059
	Атомно-абсорбционное определение	7980–86
Марганец	Фотометрическое определение	6333–86
	Атомно-абсорбционное определение	8288
Мышьяк	Фотометрическое определение	11969 6595–82
Натрий	Пламенно-фотометрическое определение	9964–3
	Атомно-абсорбционное определение	9964–1
Нефтепродукты	Хроматографическое определение	9377 6468
Никель	Атомно-абсорбционное определение	8288
Нитраты	Фотометрическое определение	7890–88
	Спектрометрическое определение	6777–84
Органический углерод	Определение после фотохимического окисления	8245–87
Отбор проб	Руководство	5667–2–82

Продолжение прил. 2

Показатель	Методика определения	Номер между-народного стан-дарта, (ISO)
Прозрачность	Измерение при помощи шрифта, диска	7027
рН, водородный по-казатель	Электрометрическое определение	10523
Растворенный кис-лород	Йодометрическое определение	5813–83
	Электрохимический метод	5814–90
Ртуть	Атомно-абсорбционное опреде-ление, беспламенное	5666–83
Руководство по хранению и обра-щению с пробами		5667–3–94
Свинец	Атомно-абсорбционное определение	8288
Серебро	Атомно-абсорбционное определение	9965–93
Сероводород, суль-фиды	Фотометрическое определение	10530
Синтетические по-верхностно-активные вещества	Фотометрическое определение	7875–84
Сульфаты	Турбидиметрическое определение	7875–84
Углерод органичес-кий, общий		8245–87
Фенолы	Фотометрическое определение	6439–90
	Газохроматографическое опреде-ление	8165
Фосфор общий	Фотометрическое определение	6878–1–86
	Потенциометрическое определение	10359
Хлориды	Аргентометрическое определение	9297–89
	Меркурометрическое определение	7393–85, 7393–90
ХПК	Титриметрическое определение	6060–89
Хром	Фотометрическое определение	11083–94
	Атомно-абсорбционное определение	9174–90
Цвет	Полярографическое определение	7887–94
Цианиды	Фотометрическое определение	6703–84

Все методики утвержденных стандартов ИСО прошли аттестацию межлабораторным экспериментом и допущены Госстандартом России к применению наравне с национальными стандартами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970.
- Акулиничев Б.П., Петухова Н.М., Шумейко И.С. Определение бензола и фенолов в пластовых водах Предкавказья // Газовая промышленность. Сер.: Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений. – 1979.
- Барс Е.А., Коган С.С. Органическое вещество подземных вод нефтегазовых областей. – М.: Недра, 1965.
- Барс Е.А., Фихман А.Н. О методике определения нафтеновых кислот в природных водах // Новости нефт. техн. (геол.). – 1958. – № 7.
- Бахман В.И., Крапивина С.С., Вадковская А.Д., Флоренский К.П. Методика анализа минеральных вод. – М.: ЦНИИКиФ, 1965.
- Берлинер М.А. Измерение влажности. – М.: Энергия, 1973.
- Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. – М.: Недра, 1969.
- Бондарь В.В. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер.: Аналитическая химия, т. 2. – 1990.
- Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Справочник инженера-эколога нефтегазодобывающие промышленности по методам анализа загрязнителей окружающей среды, ч. 1, "Вода". – М.: Недра, 1999.
- Валяшко М.Г. Методы анализа рассолов и солей. – Л.: Химия, 1965.
- Валяшко М.Г. Некоторые общие закономерности формирования химического состава природных вод. Тр. лаб. гидрогеол. проблем. 1958, т. 16. С. 128–140.
- Валяшко М.Г. Основные химические типы вод и условия их образования. – ДАН СССР. 1955. XXIII, 102, № 2.
- Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. и др. Геология и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. – М.: Наука, 1965.
- Вода питьевая, методы анализа. Сб. ГОСТов. – М.: изд-во стандартов, 1994.
- Воды нефтяных и газовых месторождений СССР. Под ред. Л.М. Зорькина. – М.: Недра, 1989.
- Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1967.
- Гидрогеологические исследования для обоснования подземного захоронения промышленных стоков. Под ред. В.А. Грабовникова. – М.: Недра, 1993.
- Голубева М.Т. Определение бензола в воде // Лабораторное дело. – 1961. № 8.
- Голубева М.Т., Штуковская Л.А. Пособие по методам санитарно-химического исследования воды. – М.: Минздрав, 1961.
- Гончаров В.С., Козлов В.Г., Левченко Т.В. Методическое руководство по гидрогеохимическому контролю за обводнением газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: РАО "Газпром", 1995.
- Гороновский И.Т., Назаренко Ю.Н., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: "Наукова Дума", 1974.
- ГОСТ 78.563–96. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. – М.: Госстандарт России, 1996.
- ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
- ГОСТ 12.1.004–91. Пожарная безопасность. Общие требования.
- ГОСТ 12.0.004–90. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
- ГОСТ 12.1.019–79. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
- ГОСТ 12.4.009–83. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

- ГОСТ 12.4.021-75. Системы вентиляционные. Общие требования.
- ГОСТ 8.135-74. рН-метрия. Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда.
- ГОСТ 8.556-91. Методики определения состава и свойств проб воды. Общие требования к разработке.
- ГОСТ 8.563-96. Методики выполнения измерений.
- ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.
- ГОСТ 4212-76. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа.
- ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.
- ГОСТ 4919.1-77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов.
- ГОСТ 4919.2-77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов.
- ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.
- ГОСТ 25336-82Е. Посуда и оборудование лабораторные, стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.
- ГОСТ 29169-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.
- ГОСТ 29227-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.
- ГОСТ 29251-91. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.
- ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
- ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
- ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- Дедиков Е.В., Ильченко В.П., Севастьянов О.М. и др. Гидрогеоэкологический контроль на полигонах закачки промышленных сточных вод, методическое руководство РД 51-31323949-48-2000. – М.: ОАО "Газпром".
- Ермаченко Л.А. Атомно-адсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. – М.: Изд. "Чувашия", 1997.
- Есиков А.Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. – М.: Наука, 1980.
- Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка природных газов. – М.: Недра, 1975.
- Жуховицкий А.А. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Мир, 1969.
- Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. – М.: МГУ, 1987.
- Зорькин Л.М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. – М.: Недра, 1982.
- Зорькин Л.М., Стадник Е.В. Создание национального банка данных по подземным водам нефтегазоносных территорий России. Состояние гидрогеологических работ и пути повышения их эффективности на предприятиях РАО "Газпром" // Тез. докл. Ставрополь, май, 1994. – М., 1994.
- Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше на месторождениях углеводородов поликомпонентного состава, в том числе сероводородсодержащих. РД 51-1-96. РАО "Газпром". – М., 1998.
- Ильченко В.П., Акулинчев Б.П., Гирин Ю.Г. и др. Технология газопромысловых гидрогеологических исследований. – М., 1992.
- Ильченко В.П., Акулинчев Б.П., Гончаров В.В. и др. Технология глубоких нефтегазопонисковых гидрогеологических исследований. – М.: Недра, 1997.
- Ильченко В.П. Нефтегазовая гидрогеология подсолевых отложений Прикаспийской впадины. – М.: Недра, 1998.
- Ильченко В.П., Левченко Т.В., Бычков А.Ю., Гончаров В.С. Развитие процессов солеотложения при разработке газовых и газоконденсатных месторождений, обзорная информация, ОАО "Газпром". – М., 1999.

Ильченко В.П., Райкевич А.И., Тимонина Л.Ю. и др. Техногенная гидрогеология Ямбургского месторождения, обзорная информация, ОАО "Газпром". – М., 2000.

Кащавцев В.Г., Гаттенбергер Ю.П., Люшин С.Ф. и др. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. – М.: Недра, 1985.

Крипатовский И.П. Охрана природы // Справочник для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1980.

Кладовицков В.Н., Лукьянчикова В.М. Новое положение об охране подземных вод в России // Второй международный конгресс "Вода: экология и технология". ЭКВАТЕК-96 // Тез. докл. Москва, 17–21 сентября 1996. – М., 1996.

Козлов В.Г., Левшенко Т.В. Микрокомпоненты в пластовых водах Медвежьего, Уренгойского и Оренбургского месторождений // Геология нефти и газа. – 1985. – № 4.

Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. – М.: Недра, 1976.

Корценштейн В.Н. Методика гидрогеологических исследований нефтегазовых районов. – М.: Недра, 1991.

Крайнов С.Р., Швеиц В.М. Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1992.

Левшенко Т.В., Козлов В.Г., Туголуков В.А. Подземные воды газовых месторождений – источник промышленных концентраций микрокомпонентов // В сб.: Состояние гидрогеологических работ и пути повышения их эффективности на предприятиях РАО "Газпром". – Ставрополь, 1994.

Левшенко Т.В., Митина А.П., Ильченко В.П. Проблемы обеспечения качества и повышения уровня химико-аналитических работ в газовой промышленности // Материалы совещания "Совершенствование систем управления качеством продукции и сертификации на объектах РАО "Газпром". – М., 1996.

Левшенко Т.В., Петухова Н.М., Давыденко С.Н. и др. Методические исследования при анализе состава подземных и сточных вод – основа правильного проведения химических анализов на промыслах. Сб. "Эколого-гидрогеологические и гидрологические исследования природно-техногенных систем в районах газовых и газоконденсатных месторождений", Школа-семинар, Астрахань, 1998.

Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984.

Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979.

Лысенко Г.П., Карпук Е.Ф., Леушина О.И. Графический способ диагностики пластовых вод // Газовая промышленность. – 1989. – № 1.

Матусевич В.М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазового бассейна. – М.: Недра, 1976.

МИ 2335–95. Контроль качества результатов количественного химического анализа.

МИ 2336–95. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания.

МИ 1317–86. Результаты измерений и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле ее параметров.

Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. Под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Мир, 1980.

Мулин В.И., Хлебалкин В.А., Гритчина Н.Д. Методика определения метанола в водах промысловых объектов газовой промышленности газохроматографическим методом. РД. 51-00158623-28–97. РАО "Газпром", ВНИИГАЗ. – М., 1997.

Мусакин А.П., Рачинский Ф.Ю., Суглобова К.Д. Оборудование химических лабораторий. Справочник. – Л.: Химия, 1978.

Наставление по люминесцентно-битупинологическому анализу. ВНИИРИ. – М.: Гостоптехиздат, 1951.

- Некрасов Б.В.* Курс общей химии. – М.: Изд. хим. литературы, 1962.
- Новые материалы по водонапорным системам крупнейших газовых и газо-конденсатных месторождений.* – М.: ВНИИГАЗ, 1991.
- Нормативы в области охраны окружающей природной среды.* – М.: Эко-недра, 1984, кн. 4.
- Нормы токсичности при анализе подземных вод и классификации методов анализа по точности результатов.* Мин. геологии СССР. – М.: ВИМС, 1987.
- Овчинников А.М.* Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1970.
- Определение железа, хрома, кобальта, меди, никеля, свинца, серебра, цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии в природных и загрязненных водах.* Мин. геологии СССР. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1989.
- Островская В.М.* Реактивные индикаторные средства (РИБ) для много-элементного тестирования воды. – М., 1992.
- Подземные воды.* Внутривлабораторный контроль качества анализов, выполняемых в лабораториях министерства геологии СССР. – М.: ВИМС, 1987.
- Посохов Е.В.* Общая гидрогеохимия. – Л.: Недра, 1975.
- Потапов В.М.* Органическая химия. – М.: Просвещение, 1976.
- Правила безопасности при геологоразведочных работах.* – М.: Недра, 1980.
- Титов В.И., Козлова Д.Ф., Нестеренко И.С.* О техногенных водах из глубоких скважин при бурении и опробовании коллекторов с кислыми газами. “Геология и полезные ископаемые”, 1986. – № 4.
- Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. – М., 1959.
- Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений // Основные положения.* ГОСТ 8.207–76 ГИС.
- Разработка, аттестация и утверждение методик анализа подземных вод // Мин. геологии СССР.* – М.: ВИМС, 1988.
- Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970.
- Ремизов В.В.* Борьба с отложениями неорганических солей при добыче нефти и газа. – М.: РАО “Газпром”, 1995.
- Руководство по получению, оформлению и предоставлению результатов аналитических измерений показателей загрязнения воды.* “Экология и право”. – С.-П., 1998.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши.* Гидрохимический институт. Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеониздат, 1977.
- Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения.* Сан. Пин. № 4630–88. – М., 1998.
- Севастьянов О.М.* Микроэлементы в подземных водах Оренбургского месторождения // Геология нефти и газа. – 1992. – № 3.
- Севастьянов О.М., Захарова Е.Е.* Опыт подземного захоронения промстоков на Уренгойском месторождении. Обз. инф. Сер.: Природный газ и защита окружающей среды. – М.: ИРЦ “Газпром”, 1993.
- Славянова Л.В., Галины М.С.* Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. – М.: Недра, 1970.
- Справочник химика.* – М.: Химия, 1964.
- Спутник эколога.* Сборник аттестованных методических указаний в Гидрохимическом институте Госкомгидромета СССР под руководством А.А. Назаровой. – Ростов-на-Дону, 1991.
- Стандарты и качество.* Госстандарт России № 11, 1995. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения. ГОСТ 8.315–91 ГСИ.
- Унифицированные методы анализа вод.* Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971.
- Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Госстандарт России. – М., 1995.

Фотометрическое определение ванадия в природных водах в виде тройного комплексного соединения с 4-резонцином и перекисью водорода. Мин. геологии СССР. ВСЕГИНГЕО. – М., 1990.

Хорн Р. Морская химия. – М.: Мир, 1972.

Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М., 1994.

Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе. – ДАН СССР. – 1976. – № 5.

Язвин Л.С. Юридические аспекты изучения, использования и охраны подземных вод Российской Федерации. Второй международный конгресс: “Вода: экология и технология”. ЭКВАТЕК-96. Тез. докл. М., 17–20 сентября 1996.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость изучения состава подземных вод возникла в связи с решением задач питьевого водоснабжения, бальнеологического обеспечения населения страны и проблем почвоведения. Естественно, для этого требовались точные и достаточно полные анализы при фактически неограниченном количестве анализируемой воды и практически первозданном ее составе.

В связи с необходимостью создания (расширения) сырьевой базы для бурно развивающейся промышленности широкое развитие получила поисково-разведочная гидрогеология. Суть ее в первом приближении сводилась к выявлению разного рода гидрохимических и биохимических аномалий (ореолов рассеивания), так или иначе связанных с месторождениями твердых, жидких и газообразных полезных ископаемых. Круг определяемых компонентов при этом зависел от целей поисково-разведочных работ.

Практически одновременно с нефтегазоносной возникла и нефтегазопромысловая гидрогеология, так как добыча нефти и газа всегда сопровождалась поступлением вместе с ними подземных вод (пластовых, остаточных, конденсационных). Изучение состава таких вод проводилось с целью контроля за разработкой и прогноза обводнения скважин и залежей на ближайшую перспективу.

В то же время с ростом глубины бурения (примерно на 1000 м за 10 лет) на фоне уменьшения водообильности вскрываемых отложений происходило усложнение технологии буровых работ. В частности, применялись все более сложные композиции состава буровых растворов. В сложившейся обстановке все труднее стало получать чистые подземные воды.

Одновременно усложнялась и технология добычи газа и нефти, особенно в связи с открытием месторождений сложного геологического строения, расположенных на значительных глубинах, с большой концентрацией кислых (H_2S , CO_2) компонентов, а также месторождений, находящихся в экстремальных климатических и горно-геологических условиях. При разработке таких месторождений широко использовались технические жидкости органического и неорганического происхождения разного целевого назначения. В результате из эксплуатацион-

ных скважин газом стали выноситься не чистые подземные воды, а смеси их с техническими жидкостями в тех или иных пропорциях.

Это обстоятельство потребовало внесения поправок и дополнений в существующие методы анализа и внедрения новых методов в практику выполнения анализов пластовых вод. Причем в разных организациях разрабатывались свои методы и вносились свои поправки, что затрудняло в последующем сравнение и сопоставление получаемых результатов. Таким образом, стала очевидной необходимость собрать, обобщить и унифицировать методики определения химического состава подземных вод, применявшиеся в системе ОАО «Газпром». К выполнению этой задачи был привлечен широкий круг специалистов из научных и производственных организаций отрасли. Это позволило провести унификацию методик применительно к условиям и задачам газовой промышленности и собрать их в единый сборник.

Нарушение равновесного состояния пластовых флюидальных систем, возникшее в связи с изменением термобарических (физико-химических) условий, вызванных разработкой залежей, привело к широкому развитию процессов солеобразования (солеотложения) в скважинах и наземных коммуникациях газовых промыслов. Использование техногенных жидкостей разного назначения зачастую способствовало активизации процессов солеобразования (солеотложения). Возникла необходимость выполнять не только анализы жидкостей, выносимых из скважин, но и возникших на их основе осадков. Это, в свою очередь, потребовало проведения специальных экспериментальных исследований по выяснению совместимости химических жидкостей и подземных вод. На базе всего имеющегося фактического материала (промыслового и лабораторного), а также специальных расчетов стало возможным прогнозировать развитие процессов солеобразования (солеотложения). Естественно, все эти специфические явления, оказывающие непосредственное влияние на добычу газа, также требовали самого широкого освещения и популяризации.

Наконец, как подземные воды, так и технические жидкости, применяющиеся при добыче газа, воздействуют на экологическую ситуацию, как в пределах самого промысла (или ПХГ), так и на окружающей территории. В конечном итоге на промысле в том или ином количестве образуются промышленные стоки, которые требуют либо глубокой очистки, позволяющей сбрасывать их в открытые водоемы, либо менее значительной, позволяющей закачивать их в подземные горизонты.

Необходимость освещения этих вопросов, включая методы анализа сточных вод, содержащих не свойственные природе компоненты, и способы выяснения совместимости их с подземными водами горизонта, в который планируется закачка, также не вызывала сомнений.

Таким образом, цель работы состояла, прежде всего, в обобщении опыта работы химико-аналитических подразделений ОАО “Газпром” и создании руководящего документа (РД) – сборника унифицированных методик анализа состава вод и осадков, адаптированных к условиям газовой отрасли.

Первая глава посвящена рассмотрению проблем, стоящих перед нефтегазовой гидрогеологией в настоящее время. Во второй – рассматривается роль гидрохимии в решении этих проблем. Во всех остальных главах и разделах рассматриваются методы анализа вод (подземных и сточных) и техногенных жидкостей. Кроме того, специальная глава посвящена определению состава осадков, отобранных из эксплуатационных скважин и наземных коммуникаций газовых промыслов.

В издание включены как традиционные классические методики, на которые имеются соответствующие регламентирующие документы с внесением в них ряда коррективов, необходимых для анализа состава жидкостей на промыслах, так и новые разработки, выполненные ведущими химико-аналитическими подразделениями “Газпрома”, которые утверждены в качестве РД для предприятий и организаций газовой отрасли. Предлагаемые методы адаптированы к специфике проведения гидрохимических работ в условиях газовой отрасли.

Работа подготовлена авторским коллективом высококвалифицированных специалистов в области гидрогеохимических и химико-аналитических исследований В.П. Ильченко, Т.В. Левшенко, В.С. Гончаров, С.Н. Давыденко (ВНИИГАЗ); Н.М. Петухова, И.Л. Осадчая (СевКавНИПИгаз); С.А. Таран, В.Т. Цацульников, М.Н. Горьковенко (ТюменНИИгипрогаз); И.Л. Курбатов (ВНИПИгаздобыча); В.С. Мерчева (Астраханьгазпром); Т.П. Сидячева (Уренгойгазпром); И.П. Овчинников (Ямбурггаздобыча); А.А. Абрамов (НПО “Орион”). Научный руководитель издания – доктор геолого-минералогических наук В.П. Ильченко.

Авторы приносят свою искреннюю благодарность химикам-аналитикам ВНИИГАЗа Н.Г. Кондрашевской и З.М. Мальцевой, доценту кафедры геохимии геологического факультета МГУ А.Ю. Бычкову, участвующим в разработке методик, оказавшим неоценимую помощь при составлении данной книги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой книге мы изложили задачи и методы, необходимые химикам-аналитикам, работающим на предприятиях газовой отрасли при проведении исследовательских работ по определению компонентного состава подземных и сточных вод в условиях современного развития газовой промышленности.

Один из основных аспектов совершенствования информационной основы гидрогеохимических исследований связан с развитием аналитических методов изучения химического состава природных подземных вод.

В настоящее время все более широко развивается гидрохимия техногенеза. К ней относятся такие острые вопросы, стоящие перед отраслью, как утилизация сточных вод в подземную гидросферу, расширение диапазона технических жидкостей, применяющихся для повышения газоотдачи, всевозможные осложнения (коррозия, обводнение, солеотложение), развивающиеся на поздних стадиях разработки месторождений и пр. Это требует внедрения в практику лабораторий новых разработок, методик, позволяющих надежно проводить соответствующие определения.

Пока же в практике гидрогеохимических исследований полученная информация не всегда является качественной: не определяется окислительно-восстановительный потенциал, концентрацию натрия чаще находят по разности, многие элементы определяют методами, которые не в силах дать их суммарные концентрации и т.д.

Все это означает, что современный гидрохимик, работающий в газовой отрасли, должен представлять возможности различных аналитических методов и уметь в зависимости от решаемой задачи выбрать среди них такие, которые позволяют решать эту задачу с необходимой точностью – что приведет к совершенствованию основы гидрогеохимических исследований применительно к конкретным задачам.

Знания этих задач определяют правильность интерпретации и возможность корректировки полученных результатов в ходе исследований.